



SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES EMISSIONS DE PRODUITS PHYTOPHARMACEUTIQUES DANS L'AIR

Facteurs d'émissions, outils d'estimation des émissions,
évaluations environnementales
et perspectives de recherche

Juillet 2016

Etude réalisée pour le compte de l'ADEME (Contrat n°14-60-C0083)
par Clarisse Guiral¹

avec la participation de Carole Bedos¹, Bernadette Ruelle², Claudine Basset-Mens³,
Jean-Paul Douzals², Pierre Cellier¹ et Enrique Barriuso¹

¹ UMR ECOSYS INRA, AgroParisTech (Thiverval-Grignon)

² UMR ITAP IRSTEA (Montpellier)

³ UR HortSys CIRAD (Montpellier)

Rapport final

Coordination technique : Thomas Eglin & Vincent Colomb – DPED / Service Agriculture et
forêt, ADEME Angers



REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Comité de projet (Tableau ci-dessous) pour leur suivi et conseils tout au long de l'étude ainsi que les experts sollicités et/ou rencontrés, Carole Sinfort et Erik van den Berg pour la relecture du rapport et Marina Pavlides pour sa contribution pour la recherche bibliographique et l'analyse bibliométrique.

Organisme	Nom
ADEME	Laurence GALSOMIES
	Vincent COLOMB
	Gilles AYZOZ
	Jérôme MOUSSET
ACTA	Samy AIT-AMAR
ANSES	Marion HULIN
	Carole LEROUX
	Valérie PERNELET-JOLY
	Mathilde MERLO
APCA	Sophie AGASSE
	Nathalie GALIRI
	Jérémy DREYFUS
CITEPA	Etienne MATHIAS
	Anaïs DURAND
ESA	Christel RENAUD-GENTIE
MAAF	Lionel LAUNOIS (DGPAAT)
	Ludovic WARANGOT (DGAL)
MEEM	Marion GUST (CGDD)
	Dominique THIERRY (CGDD)
	Aurélien VOLOKHOFF (DGEC)
Air Normand	Jérôme CORTINOVIS
	Véronique DELMAS
Lig'Air	Abdou YAHYAOU

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	2
SOMMAIRE	3
Résumé.....	7
Abstract	7
I. Introduction	8
1.1 Présentation et cadre de l'étude.....	8
1.1.1 Contexte et objectifs	8
1.2.2 Définitions et périmètre de l'étude	8
1.2 Notions de bases sur l'utilisation des produits phytopharmaceutiques et leurs transferts vers l'atmosphère	10
1.2.1 La protection des cultures en France (contexte tempéré et tropical) : les utilisations de pesticides en France rapportées aux surfaces agricoles utiles, les pratiques en cours et les données disponibles	10
1.2.2 Les transferts de pesticides dans l'air	14
1.2.2.1 Niveaux de contamination de l'atmosphère et observations	14
1.2.2.2 Voies de transfert des pesticides vers l'atmosphère durant et après l'application....	14
1.2.2.3 Transferts vers les écosystèmes proches et lointains : grands principes	16
1.2.3 Le contexte politique et réglementaire (France / Europe)	17
1.2.4 Quels sont les besoins en termes de facteurs d'émission des pesticides ?	18
II. Matériel et méthodes : constitution, enrichissement et pré-analyse du fonds documentaire	22
2.1 Constitution et enrichissement du fonds documentaire	22
2.1.1 Informations recherchées et méthode adoptée	22
2.1.2 Bases de données bibliographiques et autres sources de références interrogées	22
2.1.3 Mots clés et mode d'interrogation des bases de données choisis	23
2.1.4 Rencontres d'experts.....	24
2.2 Pré-analyse du fonds documentaire.....	26
2.2.1 Analyse quantitative et tri de la recherche bibliographique	26
2.2.2 Catégorisation des références et évaluation de la pertinence	27
III. Résultats : analyse de l'existant.....	28
3.1 Outils existants de caractérisation des émissions selon 3 catégories	28
3.1.1 Catégorie 1 - Références présentant des facteurs d'émission, des équations de corrélations empiriques ou des classes d'émissions	28
3.1.1a Facteurs d'émission.....	28
3.1.1a.1 Facteurs d'émission de niveau 1 établis en fonction de la pression de vapeur P_v (avec prise en compte ou non du mode d'application).....	30
En plein champ	30

EPA, 1994 : volatilisation, P_v dépendant, application en surface/incorporation dans le sol (5 valeurs)	30
EEA, 1999 : volatilisation, P_v dépendant (5 valeurs)	36
A proximité des serres	39
Anon., 1996 cité par Mensink & Linders, 1998 : émission autour des serres, P_v dépendant, techniques d'application LVM/fogging/other (9 valeurs)	39
3.1.1a.2 Fractions émises dans l'air utilisées dans les inventaires de cycle de vie des ACV... 41	
3.1.1b Equations de corrélations empiriques pour le calcul d'émission	43
Relation empirique d'estimation de l'émission pendant l'application	43
Equation selon une décroissance exponentielle	43
Equation Knudsen (Tinsley, 1979) : volatilisation (depuis plante traitée), flux instantanés 44	
Méthode de corrélation de Woodrow <i>et al.</i> (1997) : volatilisation (depuis sol, plante, eau traités), P_v dépendant pondérée, application en surface/incorporation dans le sol, flux instantanés	45
Méthode Dow présentée par Jansma & Linders (1995) : volatilisation (depuis sol nu, plante), application en surface, flux instantanés	47
Méthode d'estimation des flux cumulés de Smit <i>et al.</i> (1997, 1998) : volatilisation (depuis sol, plante), application en surface, flux cumulés.....	49
Equation de régression établie par Wesenbeeck <i>et al.</i> (2008) : volatilisation (depuis plante), application en surface, flux instantanés	53
3.1.1c Classes d'émission	54
Classes de volatilité : P_v dépendant	55
Outil Sph'Air (2005) : volatilisation (depuis sol, plante)	56
I-Phy Air (Indicateur du risque de volatilisation des substances actives) : volatilisation, de BAM à Woodrow	58
Conclusion	59
Facteurs d'émission par défaut de niveau 1	59
Equations de corrélations empiriques pour le calcul d'émission	66
Classes d'émission	70
3.1.2 Catégorie 2 – Les modèles.....	72
3.1.2.1 Modèles utilisés pour l'Analyse de Cycle de Vie (ACV)	72
Modèle PestLCI	72
Modèle DynamiCROP	79
3.1.2.2 Modèles de fugacité	82
3.1.2.3 Modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère	92
Nous distinguons les pertes pendant l'application et en post-application. Il est à noter que peu de modèles intègrent à la fois ces deux sources d'émissions (Raupach <i>et al.</i> , 2001). C'est d'autant plus vrai que les modèles proposent une représentation fine des processus.	92
Pertes à l'application	92
Modèle AgDRIFT (Bird <i>et al.</i> , 1997)	94

Modèle IDEFICS (Holterman <i>et al.</i> , 1997)	94
Modèle à complexité réduite DRIFT-X (Brun, 2007 – Bozon <i>et al.</i> , 2009).....	98
Modèle LES (Chahine, 2011)	98
Pertes en post-application	99
Modèle BAM (Jury <i>et al.</i> , 1983a) : classes de volatilisation, K_H dépendant, incorporation dans le sol	99
Modèle PEM (Scholtz <i>et al.</i> , 2002a et 2002b) : volatilisation (depuis sol, plante), application en surface/incorporation dans le sol.....	108
Modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos <i>et al.</i> , 2009) : volatilisation (depuis sol nu), application en surface/incorporation dans le sol.....	112
Modèle SURFATM-Pesticides : volatilisation (depuis surface foliaire), application en surface (Lichiheb, 2014)	117
3.1.2.4 Modèles mécanistes de transport de solutés dans le sol et incluant une description de la volatilisation	120
Conclusion	122
Modèles ACV	125
Modèles de fugacité	126
Modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère	127
Modèles mécanistes de transport de solutés dans le sol et incluant une description de la volatilisation	131
Conclusion :	132
3.1.3 Catégorie 3 – Les mesures d'émissions	140
A l'application.....	140
Méthodes d'estimation de la dérive aérienne.....	140
Données de mesures des flux d'émissions à l'application	142
En post-application	150
Méthodes d'estimation de la volatilisation post-application au champ.....	150
Données de mesures des flux d'émissions en post-application	154
3.2 Leviers d'action existants pour limiter les transferts : technologiques (formulation, pulvérisation...), agronomiques, aménagements.....	172
<i>Pour limiter les pertes pendant l'application</i>	172
<i>Pour limiter les pertes en post-application par volatilisation</i>	176
IV. Identification des pistes de recherches	177
<i>Lors de l'application</i>	177
<i>En post-application</i>	178
<i>Pendant et en post-application</i>	180
V. Conclusion et priorités de travail.....	185
5.1. Niveau de connaissances.....	185
5.1.1. Sur les modes de transferts vers l'atmosphère et les facteurs les gouvernant.....	185
5.1.2 Sur les pratiques influençant les émissions	186

5.1.3 Sur les leviers d'action.....	186
5.2 Outils pour estimer les émissions, capacité à fournir des facteurs d'émission	187
5.2.1 Les facteurs d'émissions (FE)	187
5.2.2 Les relations simples	187
5.2.3 Les modèles mécanistes	188
5.2.4 Les outils ACV	189
5.2.5 Les outils utilisés dans le cadre de l'homologation	189
5.2.6 Les jeux de données	189
5.3 Capacité de ces outils à reproduire les pratiques et leviers d'action	190
5.4 Priorités de travail identifiées	190
Références bibliographiques	192
Liste des équations, figures, graphes et tableaux.....	203
Annexes.....	208
Annexe 1 : Acronymes, sigles, abréviations, glossaire	208
Annexe 2 : Méthodes d'estimation des émissions à 3 niveaux	211
Annexe 3 : Cadre de la synthèse bibliographique.....	212
Annexe 4 : Bases de données bibliographiques consultées.....	213
Annexe 5 : Mode d'interrogation de la base CAB Abstracts	215
Annexe 6 : Analyse bibliométrique	216
Annexe 7 : Méthodes d'estimation des émissions de COV, selon EPA (2001), issues des produits phytopharmaceutiques/pesticides appliqués en contexte agricole et non agricole.....	226
Annexe 8 : résumé et poster présentés au XV Symposium in Pesticide Chemistry en septembre 2015 à Piacenza.....	228

Résumé

A partir d'une analyse de la littérature et de rencontres avec des experts du domaine, cette synthèse des connaissances relatives aux émissions et aux facteurs d'émission de pesticides vers l'atmosphère a eu pour objectifs 1) d'identifier et analyser les facteurs d'émission pour les produits phytopharmaceutiques (PPP) et les outils de calcul de facteurs d'émission disponibles à ce jour en examinant leurs utilisations à différentes échelles dans les travaux d'évaluation environnementale, 2) d'évaluer leurs adéquations au contexte actuel des pratiques agricoles françaises, 3) d'identifier les leviers d'actions existants déjà activables pour limiter les transferts vers l'atmosphère, et 4) d'identifier et hiérarchiser les développements requis pour améliorer les méthodes de comptabilisation des émissions de pesticides dans l'air. Ainsi, cette synthèse montre que les voies de transferts de PPP vers l'atmosphère sont connues avec toutefois un niveau de connaissance hétérogène entre les cultures. Cette étude se focalise sur les émissions pendant l'application par dérive aérienne de gouttelettes de pulvérisation ou en post-application par volatilisation depuis le sol ou la plante. Les facteurs gouvernant ces processus sont identifiés et s'avèrent différents selon la voie de transferts engendrant ainsi des leviers d'action spécifiques à chaque voie, les leviers d'action concernant les pertes par volatilisation étant moins bien renseignés que ceux pour la dérive. Si des facteurs d'émission ont pu être identifiés, ils présentent un niveau de validation faible et donc un potentiel d'utilisation en France avec les substances actives actuelles que l'on peut qualifier de faible. Divers outils fournissant une estimation des émissions vers l'atmosphère ont pu être identifiés. Ils présentent un degré de complexité variable, allant de relations de corrélation à des modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère. Leur capacité à être utilisés pour générer des facteurs d'émission pertinents pour le contexte agricole français est évaluée dans cette étude ainsi que les pistes de recherche. Quelques jeux de données sont disponibles mais en nombre limité. Il faudrait en produire d'autres pour mieux appréhender les processus, améliorer les modèles (et leur domaine d'application) et dégager des leviers d'action pour limiter les émissions de PPP vers l'atmosphère.

Abstract

The main objectives of this synthesis based on a literature review and interviews of a panel of experts were to 1) inventory existing pesticide emission factors, 2) evaluate their relevance into the French context, 3) identify the possible levers of actions to reduce transfer to the atmosphere, and 4) identify ways to improve existing factors and develop relevant ones. The different emission pathways are known, even if a disparity in the knowledge between the different crops can be noticed. This study focuses on emission during application by aerial spray drift of spray droplets and on post-application emission by volatilization from bare soil and crops. The main factors driving these transfers are specific to each pathways leading thus to specific advises on agricultural practices to limit transfers to the atmosphere. It has to be noticed that fewer advices are identified focusing on emission by volatilization than by spray drift. If few emission factors could be identified in the literature, their relevance for the current active ingredients used in France appears to be uncertain. Various tools have been developed to estimate emission to the air, with a gradient of complexity going from simplified equations to mechanistic models. Their ability to be used to generate emission factors is discussed within this document as well as the research needs and potential improvements to derive new emission factors. Some data sets are available but should produce others to better understand the process, improve models (and their application domain) and identify levers to reduce the PPP emissions to the atmosphere.

I. Introduction

1.1 Présentation et cadre de l'étude

1.1.1 Contexte et objectifs

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une préoccupation croissante portant sur l'exposition des populations aux produits phytopharmaceutiques (et plus généralement à l'ensemble des pesticides) présents dans le compartiment atmosphérique, ainsi qu'à l'exposition d'écosystèmes non cibles.

Cette étude consiste en une synthèse des connaissances relatives aux émissions et aux facteurs d'émission de pesticides vers l'atmosphère.

Elle a pour objectifs d' :

- 1) Identifier et analyser les **facteurs d'émission pour les produits phytopharmaceutiques et les outils de calcul de facteurs d'émission** disponibles à ce jour en examinant leurs utilisations à différentes échelles dans les travaux d'évaluation environnementale présentés en 1.2.4 (ex. inventaires territoriaux, analyses de cycle de vie),
- 2) Evaluer leurs **adéquations au contexte actuel des pratiques agricoles françaises**,
- 3) Identifier et hiérarchiser les **développements** requis **pour améliorer les méthodes de comptabilisation des émissions** de pesticides dans l'air,
- 4) Identifier les **leviers d'actions existants déjà activables pour limiter les transferts vers l'atmosphère**.

Ici, il s'agit donc de fournir un état de l'art sur ces questions aux acteurs de la recherche, du développement agricole, ainsi qu'aux acteurs de l'évaluation environnementale et de la décision publique. L'étude vise aussi à proposer (i) des préconisations sur l'utilisation des outils existants de caractérisation des émissions vers l'air et (ii) des priorités de R&D pour une meilleure prise en compte de ces émissions dans l'évaluation environnementale des systèmes agricoles et des décisions de politiques publiques concernant l'amélioration de la qualité de l'air.

1.2.2 Définitions et périmètre de l'étude

Les pesticides considérés dans cette synthèse sont les **produits dits phytopharmaceutiques** (directive 91/414/CE¹ abrogée par un règlement européen de 2009 sur les produits phytopharmaceutiques (1107/2009) ou plus communément **phytosanitaires**, **utilisés** principalement pour la protection des végétaux ou produits végétaux **en agriculture** ou dans d'autres secteurs (sylviculture, espaces verts, voiries, jardins des particuliers). Ainsi, dans ce document, nous utiliserons le terme Produits PhytoPharmaceutiques (PPP) selon le règlement 1107/2009, dont le synonyme est Produits Phytosanitaires. Au sens de ces

¹ Directive du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques.

directives, ces produits, consistant en des substances actives (SA)² ou des préparations contenant une ou plusieurs SA et des co-formulants, sont destinés à la lutte contre des organismes nuisibles, à la régulation de la croissance des végétaux ou encore à la conservation des produits cultivés. Ils peuvent être distingués selon les cibles principales qu'ils visent (adventices, insectes, acariens, champignons, bactéries...): herbicides, insecticides et fongicides constituent les trois groupes cibles d'importance agricole (en termes de cibles et de quantités vendues). Au niveau réglementaire cependant, la dénomination « pesticides » couvre au-delà des produits phytopharmaceutiques, des produits antiparasitaires vétérinaires et humains et certains produits biocides. Ces derniers regroupent une vaste gamme de produits, classés entre les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles et les autres produits³. Seuls les produits utilisés à des fins phytopharmaceutiques⁴ dans le contexte agricole ont été retenus dans ce travail.

Les voies de transferts des produits phytopharmaceutiques (PPP)⁵ vers l'atmosphère examinées dans cette étude sont principalement la **dérive** de pulvérisation *pendant l'application*⁶, la **dispersion de poussières de traitements de semences pendant le semis** et la **volatilisation** et l'**érosion éolienne** *après l'application* (voir 1.2.2). La définition retenue pour la dérive est, pour reprendre la définition de l'ORP⁷, la « fraction de pulvérisation qui au moment de l'application n'atteint pas la cible (sol ou végétal) ». Portant sur les émissions de PPP dans l'air, et notamment sur les méthodes d'évaluation de ces émissions et de calcul de facteurs d'émission, cette étude se cantonne en ce qui concerne les pertes par dérive, à la fraction partant vers l'atmosphère (dérive aérienne), et non à celle déposée localement en dehors de la zone d'application (dérive sédimentaire⁸) même si certains modèles utilisent les données mesurées de dérive sédimentaire pour estimer la dérive aérienne (en ACV notamment, par exemple dans le modèle PestLCI). Après l'application, la volatilisation depuis la surface traitée (sol, plante, surface aquatique) - transfert gazeux depuis les résidus solides ou liquides de PPP - et la mise en suspension par le vent de particules de sol contenant des PPP (érosion éolienne) contribuent également aux émissions de PPP vers l'atmosphère. Ce travail tient compte de plus des effets de pratiques et de technologies utilisables en agriculture sur les mécanismes et les niveaux d'émissions, ceci afin d'identifier les leviers d'action existants déjà activables pour limiter les transferts vers l'atmosphère. Les puits atmosphériques (dégradation ou dépôt) n'entrent pas dans le cadre de l'étude.

Au-delà des connaissances relatives aux processus d'émission des produits phytopharmaceutiques dans l'air et aux techniques pour les maîtriser, ce travail se penche sur les méthodes mises en œuvre à ce jour pour estimer ces émissions et notamment sur les outils de modélisation et les démarches de calcul de facteurs d'émission disponibles. Les contextes de leurs utilisations (travaux d'évaluation environnementale : cadastres

² La liste des acronymes, sigles et abréviations est disponible en [annexe 1](#).

³ www.developpement-durable.gouv.fr/La-reglementation-biocide,37426.html

⁴ L'emploi de l'appellation « produits phytopharmaceutiques » sera alors privilégié tout au long du texte.

⁵ Pour alléger le texte, l'abréviation « PPP » de produits phytopharmaceutiques est utilisée.

⁶ Il est à souligner d'ores et déjà toute la difficulté qu'il y a à évaluer de manière différenciée la contribution des voies de transfert comme la dérive aérienne, l'évaporation de la matière active depuis les gouttelettes de pulvérisation et la volatilisation depuis la surface traitée dans une parcelle en cours de traitement (selon la durée du traitement, la volatilisation peut débuter avant la fin du traitement de la parcelle entière et donc avant le début des mesures post-application).

⁷ Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP) (voir glossaire, www.observatoire-pesticides.gouv.fr).

⁸ Il est à noter que la dérive est généralement étudiée sous l'angle de la dérive sédimentaire, quantifiée par la mesure des dépôts au sol des gouttelettes de pulvérisation à proximité de la parcelle traitée.

d'émission, ACV...) sont également observés. Dans le cas des produits phytopharmaceutiques, l'estimation des émissions (kg/an) est faite généralement à partir du produit de la quantité de PPP (substances actives) appliquée et d'un facteur d'émission (FE) correspondant à la part de substances actives appliquées émise (en général en %) (voir précisions apportées en introduction de la partie III et en annexe 2). Les valeurs de FE disponibles, leurs limites et l'adéquation de ces démarches au contexte actuel des pratiques agricoles françaises métropolitaines, et également en condition tropicale (DOM + pays aux conditions pédoclimatiques non tempérées) sont examinées dans ce travail.

1.2 Notions de bases sur l'utilisation des produits phytopharmaceutiques et leurs transferts vers l'atmosphère

1.2.1 La protection des cultures en France (contexte tempéré et tropical) : les utilisations de pesticides en France rapportées aux surfaces agricoles utiles, les pratiques en cours et les données disponibles

La France est au premier rang de la production agricole au niveau européen, avec 28,8 millions d'hectares de surface agricole utile (SAU) : 54% des sols du territoire métropolitain ont un usage agricole. Sa production végétale est diversifiée : céréales (blé tendre, blé dur, orge, escourgeon, maïs), oléagineux (colza, tournesol, soja), protéagineux, fruits (pommes, pêche, prunes, poires...), légumes (tomates, carottes, maïs, salade...), vins... (Agreste, 2015). Dans les départements d'Outre-Mer, les principales productions végétales sont la canne à sucre, le riz, la banane, l'ananas, les agrumes, les tubercules, tomates, choux, salades, concombres, pastèques... La SAU couvre de 19 600 ha en Guyane à 42 200 ha à La Réunion.

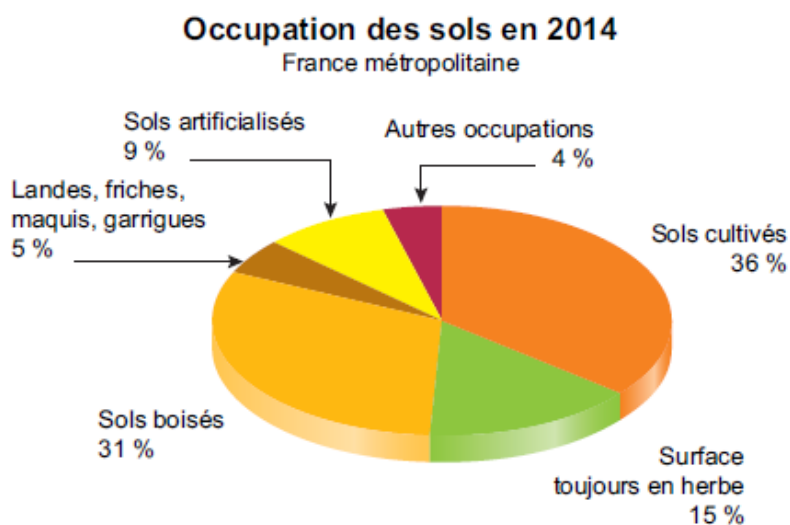


Figure 1 : Occupation de sols en France métropolitaine en 2014 (source : Agreste)

L'utilisation des produits phytopharmaceutiques en France

L'agriculture utilise 91% des produits phytopharmaceutiques vendus en France (Aubertot et al., 2005). La France est au deuxième rang européen avec 66 659 tonnes, après l'Espagne (69 587 t) et devant l'Italie (49 011 t). En termes d'utilisation, la France est au 9^e rang européen selon la quantité en kilogrammes de substances actives vendues rapportée à

l'hectare, avec 2,3 kg/ha (Plan Ecophyto II, 2015). La proportion de surfaces traitées dépend des cultures et des familles de produits (Figure 2, Figure 3).

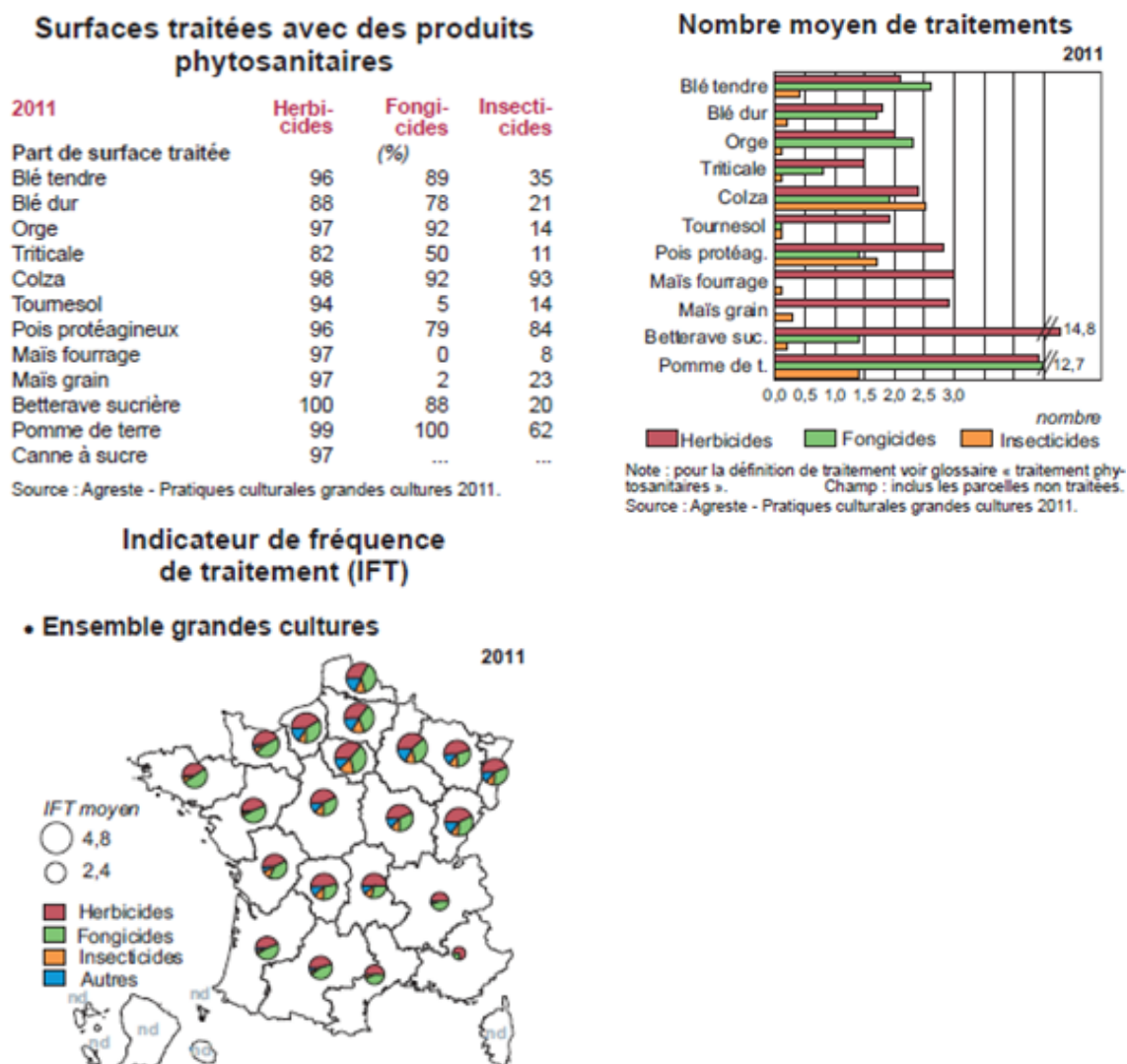


Figure 2 : Part de surface traitée et nombre moyen de traitements selon les productions en grandes cultures et les familles de produits (herbicides, fongicides, insecticides) et répartition de l'IFT⁹ sur le territoire métropolitain (source : Agreste – Pratiques culturales grandes cultures 2011)

La viticulture et l'arboriculture sont les cultures les plus demandeuses en quantités de produits phytopharmaceutiques épanchés par hectare avec un nombre moyen de traitements phytopharmaceutiques pouvant aller jusqu'à 35 dans le cas de la pomme en 2011 (voir Figure 3) et en général plus élevé que pour les grandes cultures (voir Figure 2).

⁹ IFT : Indice de fréquence de traitement.

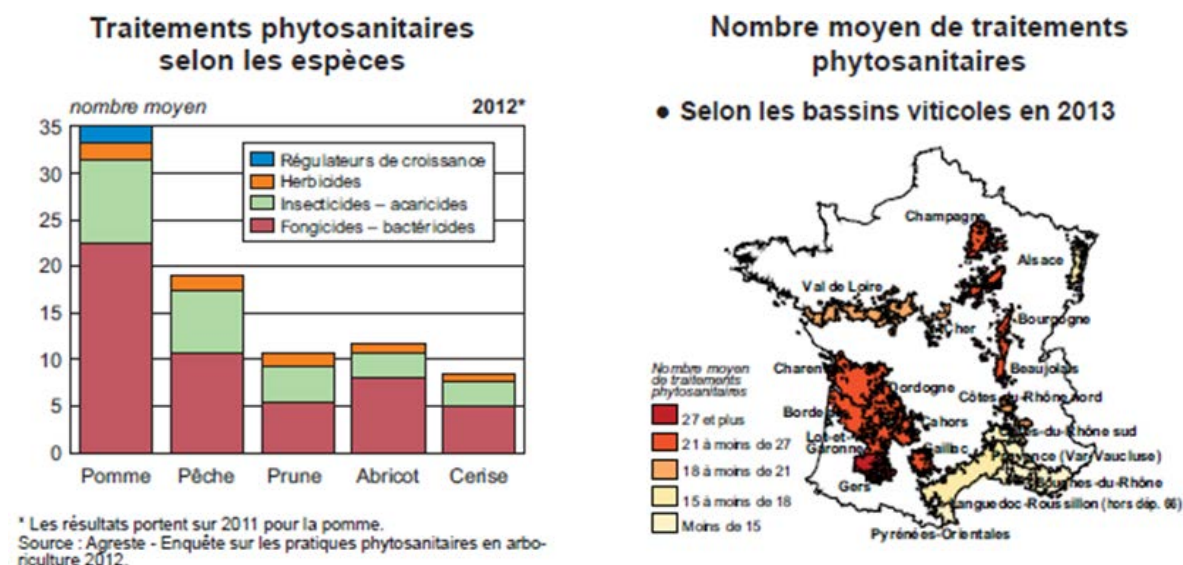


Figure 3 : Nombre moyen de traitements phytopharmaceutiques selon les espèces fruitières (gauche) par famille de produits et selon les bassins viticoles (droite) (source : Agreste – Enquête sur les pratiques phytopharmaceutiques en arboriculture 2012 (gauche) / Enquête sur les pratiques culturales en viticulture 2013)

Le cas de l'agriculture biologique

L'agriculture biologique se caractérise par l'absence de recours à des produits phytopharmaceutiques de synthèse. Les 1118 milliers d'hectares de surface agricole utile (SAU) en bio ou en conversion représentent 4,1% de la SAU totale. La part de la SAU consacrée au bio est globalement plus élevée dans le Sud de la France. La moitié des surfaces bio se situe dans 5 régions (Midi-Pyrénées, Pays de la Loire, Languedoc-Roussillon, Rhône-Alpes et Provence-Alpes-Côte d'Azur).

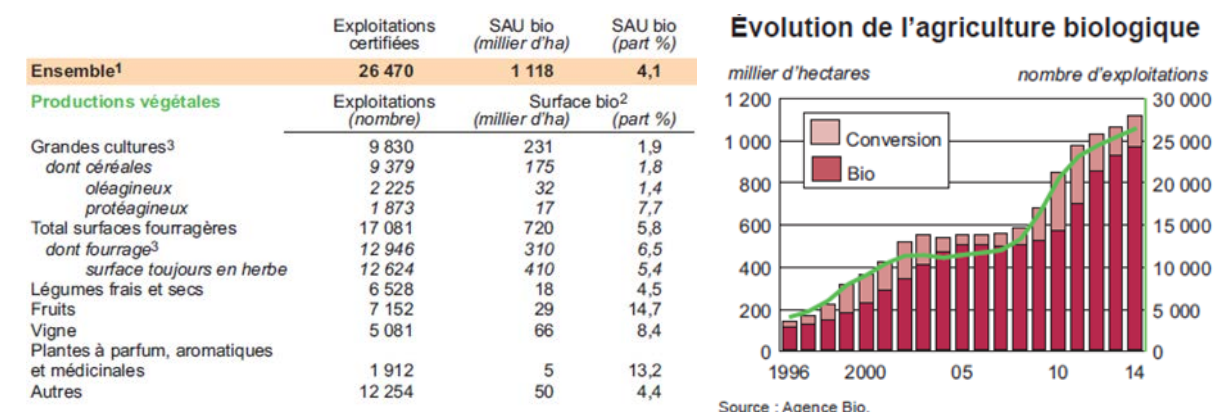


Figure 4 : Part de l'agriculture biologique en 2014 en nombre d'exploitations, millier d'hectare et % selon les productions végétales et évolution de cette agriculture entre 1996 et 2014 (sources : (gauche) Agence Bio, Agreste, (droite) Agence bio)

Les sources de données en France

Le ministère en charge de l'agriculture a mis en place un dispositif national d'enquêtes par sondage « Pratiques culturales » qui a pour objectif de collecter des données sur la conduite de l'itinéraire technique (pratiques techniques, phytosanitaires, fertilisation) tous les 5 ans

(voir www.agreste.agriculture.gouv.fr). Entre deux enquêtes détaillées, une enquête intermédiaire est conduite sur les traitements phytosanitaires. Les dernières enquêtes réalisées sur les traitements phytopharmaceutiques datent de 2015 en grandes cultures (traitements de l'année 2014), de 2010 en viticulture (vendange 2010), de 2012 en arboriculture (campagne 2012) et de 2014 en maraîchage (traitements de l'année 2013). Elles peuvent fournir des informations sur les produits utilisés et à quelle dose, le raisonnement (ex : comptage, prise en compte des conditions météorologiques), le type et les réglages du pulvérisateur en viticulture. Ces enquêtes permettent notamment de calculer des indicateurs de fréquence de traitement (IFT) par cultures et par régions.

En complément aux données issues d'Agreste, la base de données Agrosyst¹⁰ est un système d'information dédié à la description et l'évaluation des systèmes de culture dans le cadre du réseau de ferme DEPHY¹¹. Y sont disponibles des informations sur la description des systèmes de culture en termes de contexte (description de l'exploitation : matériel, parcellaire, assolement...), de succession factuelle de techniques (concepts spécifiques du réseau DEPHY), d'aspects décisionnels (stratégies, règles de décision, niveau de tolérance aux bioagresseurs (tolérance aux Dégâts/Dommage/Pertes)) et d'effets agronomiques (production, état biologique) ainsi que des calculs d'indicateurs de performance.

Dans les Départements d'Outre-Mer, une étude récente (Projet Pres'Agri'DOM, CIRAD) portant sur l'évaluation des pressions agricoles dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau permet d'avoir une image relativement précise de l'utilisation de produits phytopharmaceutiques à La Réunion, en Martinique, Guadeloupe et Guyane. Des cultures spécifiques y sont rencontrées avec la canne à sucre ou la banane. Via ces travaux, des informations sont données sur les tonnages de matières actives utilisés et l'identification des matières actives en question. Ce volet est développé dans Basset-Mens (2016).

Enfin, les données sur l'utilisation réelle par matière active, par an et par territoire peuvent être affinées via la Banque Nationale des Ventes des distributeurs (BNV-d). Cette base de données est actuellement alimentée par les déclarations des bilans annuels de ventes transmis par les distributeurs aux agences et offices de l'eau. A l'horizon 2016, le ministère en charge de l'environnement a décidé de mettre en œuvre une déclaration des ventes par code postal de l'acheteur, considéré comme l'utilisateur final, et ceci afin d'améliorer la précision des données contenues dans la BNV-d. Un projet en cours par l'INERIS et l'INRA recherche à spatialiser ces données (fin du projet prévu courant 2016).

Il n'y actuellement pas de vue globale sur l'utilisation des produits par type d'application (pulvérisation, traitements de semence...) ou sur le type de matériel d'application utilisé selon le type de culture. Cette information serait pourtant utile à l'évaluation des émissions vers l'air.

¹⁰ <https://agrosyst.fr/auth/legal.action;jsessionid=E60C0921150E7E8E9DC953DB12918582.worker1>

¹¹ Le réseau DEPHY est un réseau de fermes de démonstration, d'acquisition de références, et d'expérimentation de systèmes de cultures économes en produits phytosanitaires, mis en place dans le cadre du plan ECOPHYTO.

1.2.2 Les transferts de pesticides dans l'air

1.2.2.1 Niveaux de contamination de l'atmosphère et observations

Ces 15 dernières années, les mesures des niveaux de contamination de l'atmosphère par les produits phytopharmaceutiques (substances actives) dans les régions françaises sont issues de campagnes d'études ponctuelles par des équipes de recherche mais aussi de campagnes de mesures volontaires menées par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). La contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques est avérée avec des niveaux de concentrations en général de l'ordre de quelques pg.m^{-3} à plusieurs ng.m^{-3} (COP-ORP 2010) (voire $\mu\text{g.m}^{-3}$ dans les parcelles traitées). Ce constat apparaît autant en milieu rural qu'en milieu urbain. Les concentrations observées sont donc variables selon :

- 1) la distance par rapport à la source,
- 2) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables,
- 3) les conditions d'applications
- 4) l'usage agricole sur le territoire étudié en fonction du type de cultures sur la région en question.

1.2.2.2 Voies de transfert des pesticides vers l'atmosphère durant et après l'application

Plusieurs voies de contamination de l'atmosphère sont possibles :

- une contamination directe pendant l'application à cause des pertes par dérive (voie 1 dans la figure ci-dessous)
- une contamination indirecte en post-application, telle que :
 - o les pertes par volatilisation depuis le sol ou le couvert traité (voies 2a et 2b dans la figure ci-dessous),
 - o l'érosion éolienne de particules de sol sur lesquelles des produits peuvent être adsorbés (voie 3 dans la figure ci-dessous).

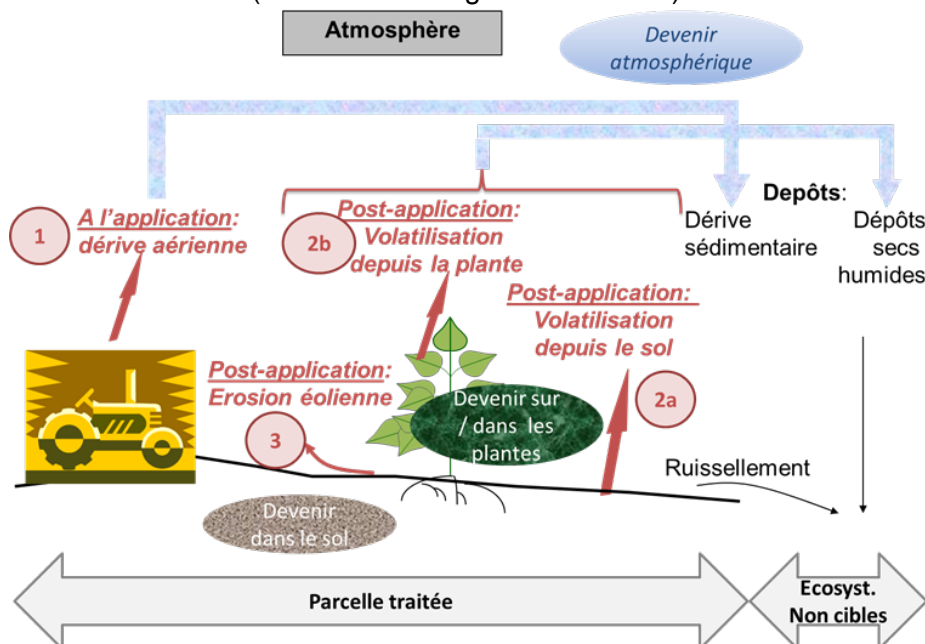


Figure 5 : Voies de contamination dans l'air durant et après application (d'après Bedos et al. 2002a)

Plusieurs procédés d'application existent mais la pulvérisation représente 95% des techniques utilisées (Aubertot *et al.*, 2005). Pour un traitement par pulvérisation, des pertes directes dans l'air peuvent avoir lieu pendant l'application sous forme d'aérosols liquides et en phase vapeur mais aussi en post application sous forme gazeuse voire particulaire. Pendant l'application, plus de 15-40% des quantités appliquées peuvent être perdues dans l'air (Gil *et al.*, 2005).

Les principaux facteurs intervenant sur cette fraction perdue vers l'air sont (Figure 6):

- la technologie d'application utilisée (type de buses et type de pulvérisateur),
- les conditions météorologiques lors des applications (vitesse et direction du vent, pourcentage d'hygrométrie, température),
- le type de culture (cultures pérennes ou cultures basses) (Gil *et al.*, 2007)
- la bouillie (formulation, adjuvants, ...).

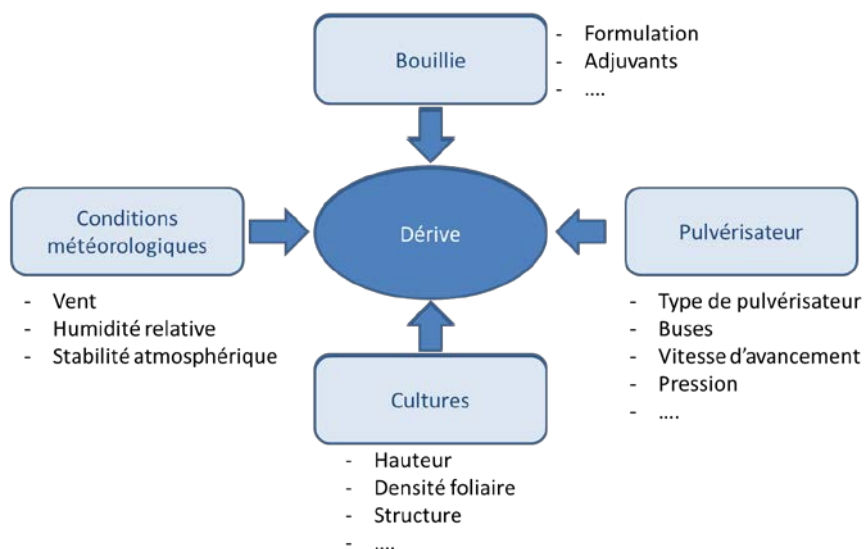


Figure 6: Facteurs influençant l'émission par dérive.

En post application, les différentes revues bibliographiques montrent que les flux de volatilisation mesurés dans différentes situations représentent de 0,1% jusqu'à quelques dizaines de % dans certaines conditions de la dose appliquée sur une durée de quelques jours à quelques semaines selon (Figure 7):

- la nature physico-chimique de la substance active et la formulation,
- les pratiques culturales (mode d'application, incorporation au sol...),
- les conditions pédoclimatiques locales,
- et la nature et conditions de la surface traitée : sol et surfaces foliaires (forme, mouillabilité, stade d'avancement de la culture (l'état végétatif des cultures)).

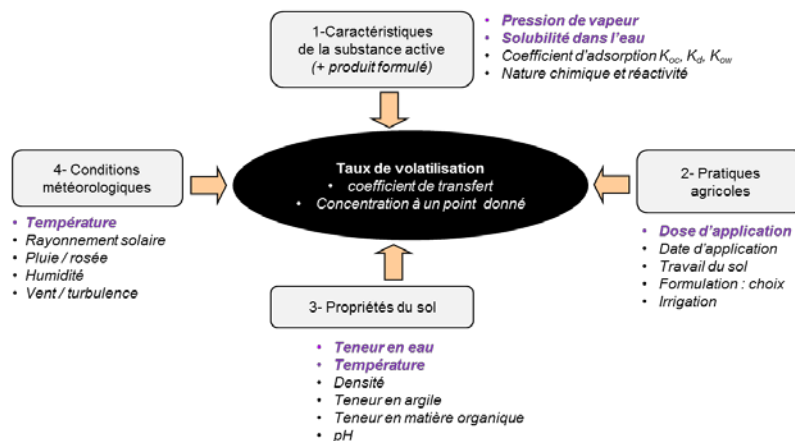


Figure 7 : Facteurs influençant le taux de volatilisation en post-application sur sol nu (les facteurs les plus influents sont signalés en violet).

1.2.2.3 Transferts vers les écosystèmes proches et lointains : grands principes

Une fois émis dans l'atmosphère, les composés vont être transportés et déposés (soit par voie sèche – gaz, aérosols - soit par voie humide) à différentes distances depuis les sources selon les conditions météorologiques mais aussi leur forme (gaz ou aérosols) et leur persistance dans l'atmosphère (figure ci-dessous à gauche). Les circulations atmosphériques à l'échelle planétaire (figure ci-dessous à droite) peuvent amener les composés les plus persistants jusqu'aux pôles.

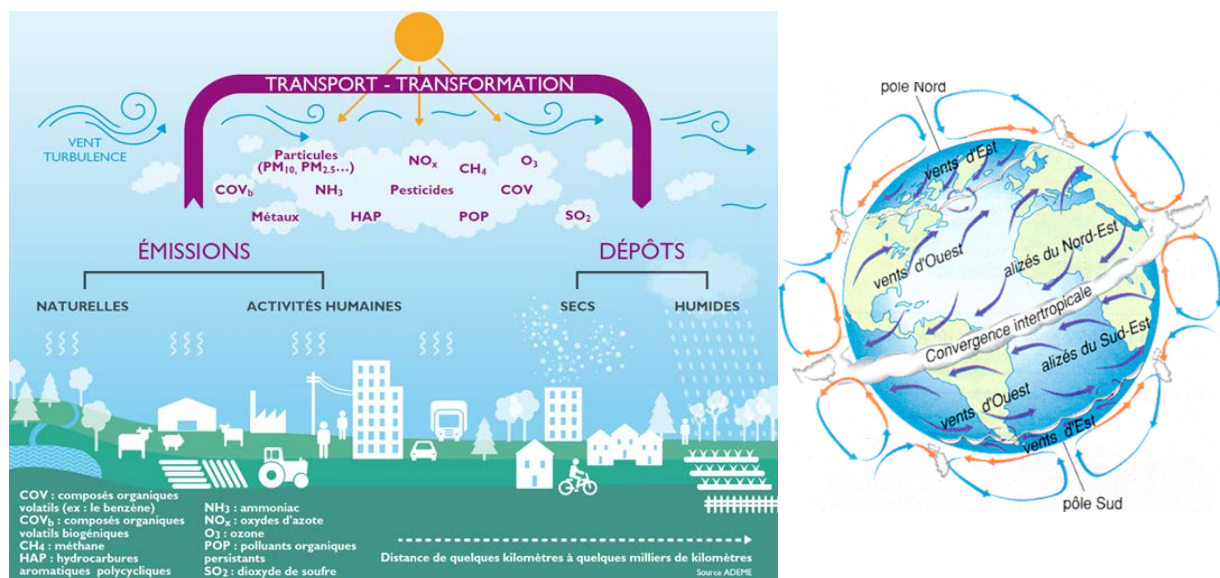


Figure 8 : émission, transport, transformation et dépôt des polluants dans l'atmosphère (gauche) et circulation des polluants atmosphériques à l'échelle planétaire (droite) (sources : Plaque Primequal-ADEME ©ADEME)

1.2.3 Le contexte politique et réglementaire (France / Europe)

La présence de produits phytopharmaceutiques dans l'air ambiant n'est pas réglementée. Il n'y a pas donc pas de contrôle obligatoire ni de valeurs seuils réglementaires. Néanmoins, leur utilisation s'inscrit dans une politique de réduction d'usage et de leurs impacts sanitaires et environnementaux.

Ainsi, le plan Ecophyto I affichait dès 2008 un objectif de réduction de 50% de l'usage des produits phytopharmaceutiques à l'horizon 2018, si possible. Malgré la démonstration grâce aux fermes Dephy de la possibilité de combiner réduction de la dépendance aux produits phytopharmaceutiques avec performance économique des exploitations, l'utilisation de produits phytopharmaceutiques n'a pas vraiment décru au niveau national. L'objectif de réduction de 50% du recours aux produits phytopharmaceutiques en France en dix ans est réaffirmé par le plan Ecophyto II, avec une trajectoire en deux temps. D'abord, à l'horizon 2020, une réduction de 25% est visée, par la généralisation et l'optimisation des techniques actuellement disponibles. Ensuite, une réduction de 50% à l'horizon 2025, qui reposera sur des mutations profondes des systèmes de production et des filières soutenues par des déterminants politiques de moyen et long terme et par les avancées de la science et de la technique. Par ailleurs, un dispositif expérimental de certificats d'économie de produits phytopharmaceutiques (CEPP) pour 5 ans est en cours de mis en place dans tout l'hexagone. Concernant l'application, une optimisation de la pulvérisation est recherchée via des outils d'aide à la décision développés pour inciter l'ensemble des agriculteurs à prendre en considération l'adaptation des doses à appliquer en fonction de l'état végétatif des cultures, des contrôles de pulvérisateurs renforcés pour de meilleurs réglages ainsi qu'un entretien des matériels de pulvérisation, dans un triple objectif de limitation de la dérive, d'optimisation de la qualité d'application et de sécurité des utilisateurs.

Concernant la contamination de l'air, il est à noter que le rapport de la Cours des Comptes de décembre 2015 préconise qu'un suivi dans l'air des pesticides les plus nocifs soit rendu obligatoire. Dans sa volonté de renforcer la surveillance de la contamination des denrées végétales, de l'eau, des sols et de l'air, et d'évaluer les expositions potentielles des citoyens, le plan Ecophyto II identifie aussi clairement l'étude des produits phytopharmaceutiques dans le compartiment aérien comme prioritaire (Actions 7 – Définir une stratégie nationale de recherche et d'innovation, 11 – Renforcer la surveillance de la contamination des denrées végétales, de l'eau, des sols et de l'air et 14 – S'appuyer sur des indicateurs d'utilisation, d'impact et d'évolution des pratiques). Cette priorité était déjà clairement identifiée dans le rapport Potier (2015) via l'Action n°19 « Suivre la contamination aérienne ». Dans ce contexte, l'ANSES a été saisie fin 2014 afin de contribuer à la définition d'une surveillance nationale des produits phytosanitaires dans l'air ambiant qui devra permettre d'établir un état des connaissances des niveaux d'exposition de la population via l'air ambiant. Il est également prévu dans le plan national santé environnement (PNSE 3 ; actions 29 et 30) et la feuille de route issue de la conférence environnementale des 27 et 28 novembre 2014 (action 72-a), le lancement d'une campagne nationale exploratoire des pesticides dans l'air. Un protocole de surveillance harmonisé doit être établi par le LCSQA-INERIS en s'appuyant sur les recommandations de l'ANSES, sous réserve des financements du plan « Ecophyto ».

Dans le cadre du plan Ecophyto 2018, on peut lire sur le site de la DAAF de Martinique que « les problématiques des DOM en matière de produits phytopharmaceutiques sont prises en

compte à la fois dans les actions génériques, comme pour les indicateurs, la recherche, le développement et la formation, mais également dans un axe spécifique, l'axe 6, traitant des spécificités d'utilisation des produits sur ces territoires. Quatre actions spécifiques sont prévues dans cet axe 6 » (<http://daaf.martinique.agriculture.gouv.fr/spip.php?rubrique346>):

- Collecte des produits phytosanitaires
- Usages orphelins
- Structuration des filières de la diversification
- Lutte biologique

Notamment, la problématique des usages orphelins vient du fait que trop peu de dossiers d'homologation sont constitués par les firmes phytosanitaires pour un usage dans les DOM car ceux-ci ne représentent qu'un très petit marché par rapport au marché européen offrant très peu de molécules disponibles pour gérer des bio-agresseurs, adventices et maladies particulièrement favorisés dans ces contextes tropicaux et sans rupture de cycle.

Concernant les actions génériques, par exemple chaque DOM a son réseau de fermes DEPHY où les pratiques sont suivies et où des pratiques économes en PPP sont explorées et diffusées.

Le plan Ecophyto II identifie également comme axe prioritaire le contexte de l'Outre-Mer avec une volonté de rechercher des solutions spécifiques.

Alors que la question de la surveillance de la contamination aérienne par les produits phytopharmaceutiques apparaît clairement dans les politiques publiques, celle de la caractérisation des émissions en lien avec les pratiques agricoles est moins explicite, même si le plan Ecophyto II mentionne « dans le champ de l'environnement, la stratégie abordera le transfert et le devenir de produits entre compartiments (air, sol, eau) à différentes échelles spatiales et temporelles ». La caractérisation des émissions constitue en effet un élément important de la compréhension de l'impact des pratiques de protection des plantes sur la contamination du compartiment aérien, et de l'identification de stratégie d'actions.

1.2.4 Quels sont les besoins en termes de facteurs d'émission des pesticides ?

Les facteurs d'émissions (FE) de polluants atmosphériques sont utilisés dans plusieurs outils d'évaluation des actions mises en œuvre dans le cadre de politiques publiques ou par les acteurs économiques pour réduire les émissions dans l'air. On peut citer :

Les inventaires nationaux et territoriaux

Un inventaire d'émissions est une représentation qualitative et quantitative des rejets d'une ou plusieurs substances (gaz à effet de serre (GES), polluants atmosphériques) provenant d'un ensemble de sources émettrices anthropiques ou naturelles. Un inventaire est un indicateur de pression sur l'environnement. Ces inventaires traduisent les émissions observées dans les années écoulées ainsi que, pour les applications où cela est nécessaire, les émissions supposées à des échéances situées dans le futur (appelées « projections »). Les pouvoirs publics s'attachent à disposer de données relatives aux émissions de polluants atmosphériques et de GES qui correspondent quantitativement et qualitativement aux différents besoins nationaux et internationaux. La collecte et la qualité des données revêtent un caractère prépondérant pour identifier les sources concernées, définir les actions de

prévention et de réduction des émissions, informer les nombreux acteurs intervenant à divers titres et sur divers thèmes en rapport avec l'effet de serre et la pollution atmosphérique (source : www.citepa.fr).

➤ Besoins

- Facteurs d'émission (FE) annuels associables à des données d'activité pouvant être collectées de manière homogène à l'échelle du territoire et pour la période de temps pour laquelle le reportage des émissions est prévu (ex : depuis 1990 pour les émissions de GES dans le cadre du protocole de Kyoto). Dans la limite des connaissances disponibles et des contraintes précitées, les leviers connus pour prévenir ou réduire les émissions doivent pouvoir être représentés afin de mettre en avant les leviers d'action et les efforts réalisés, soit via des facteurs d'émission spécifiques ou des taux d'abattement applicables aux FE issus des guides méthodologiques internationaux. La représentativité nationale et/ou territoriale des références de facteurs d'émission utilisées est essentielle au partage du diagnostic I-Phyentre les différents acteurs (pouvoirs publics, acteurs économiques, représentants de la société civile). Les inventaires nationaux, et notamment les facteurs d'émission utilisés, sont expertisés et validés par l'Union Européenne (pour les polluants atmosphériques) et les Nations Unies (gaz à effet de serre). Ces facteurs d'émission peuvent aussi être obtenus via ou remplacés par des modèles d'émissions (tier 3 ou niveau 3).

Plus généralement, les FE doivent se fonder sur un nombre suffisant de mesures d'émissions permettant de calculer une valeur annuelle représentative de la catégorie considérée (ex : type d'exploitations, de cultures, d'intrants). Si les catégories sont bien définies, l'ajout de nouvelles mesures dans une catégorie ne modifie ni l'écart type ni la valeur moyenne.

Les outils de diagnostics et d'aide à la décision territoriaux : exemple de Climagri®

Des outils de diagnostics environnementaux sont utilisables pour accompagner des territoires s'engageant dans des réductions de leurs émissions vers l'atmosphère. Par exemple, l'outil Climagri® de l'ADEME¹² permet de réaliser des diagnostics énergie, gaz à effet de serre et polluants atmosphériques (ammoniac, poussières, oxydes d'azote) sur un territoire agricole donné, généralement à l'échelle d'une collectivité locale mais aussi pour un bassin de production d'une coopérative. Il utilise des facteurs d'émission, généralement ceux utilisés au niveau de l'inventaire national. Il reste néanmoins plus souple, car l'objectif est de pouvoir s'adapter au mieux aux contextes locaux, indépendamment des contraintes de reporting. Les facteurs d'émission peuvent donc être facilement adaptés par l'utilisateur si des références plus représentatives des situations locales existent. Si aucun facteur d'émission n'est exploitable, il est possible de les remplacer par des indicateurs de risques/probabilités d'émissions.

➤ Besoins

¹² www.ademe.fr.

- facteurs d'émission annuels associables à des données d'activité disponibles sur le territoire ciblé. Les techniques de réduction des émissions doivent, dans la limite des connaissances disponibles, pouvoir être représentées afin de mettre en avant les leviers d'action. La représentativité des facteurs d'émission utilisés par rapport au contexte local est essentielle au partage du diagnostic entre les différents acteurs (pouvoir publics, acteurs économiques, représentants de la société civile). Des équations simples peuvent aussi être intégrées.
- Indicateurs de risques d'émissions.

Les outils de diagnostics et d'aide à la décision à l'échelle de l'exploitation ou de la parcelle

Des outils proposant un diagnostic des émissions de polluants atmosphériques (ex : GES dans Dia'Terre®) ou de risques d'émissions de produits phytopharmaceutiques développés à l'échelle de l'exploitation ou de la parcelle existent. Ceux-ci peuvent être basés sur des FE ou des modèles. Ils peuvent aussi utiliser des indicateurs en l'absence de possibilité de quantification des émissions. L'objectif est, le cas échéant, de faire évoluer les pratiques des agriculteurs.

➤ Besoins

- facteurs d'émissions annuels ou modèles d'émission ou indicateurs
- représentativité des facteurs/modèles d'émission de la situation locale (climat, sol...) et permettant de discriminer la diversité des pratiques à enjeux mise en œuvre par les agriculteurs et l'impact de la mise en œuvre de leviers d'action.

Les inventaires de cycle de vie des produits, notamment agricoles et alimentaires

Les inventaires de cycle de vie des produits agricoles doivent permettre d'évaluer l'impact environnemental des produits, en tenant compte de l'ensemble des opérations depuis la production agricole jusqu'au consommateur et des différents types d'impacts sur l'environnement (changement climatique, eutrophisation, toxicité, etc.). Les pesticides interviennent dans plusieurs catégories d'impact utilisées en ACV, notamment l'écotoxicité terrestre et aquatique ainsi que la toxicité humaine.

➤ Besoins

- Quantifier des flux d'émissions dans l'air par unité fonctionnelle, estimés de manière cohérente avec les flux émis dans les autres compartiments (sol, eau). La définition de sous-compartiments de l'air peut être nécessaire pour tenir compte du devenir des molécules (ex : 100 m au-dessus de la parcelle). Des facteurs d'émission ou des modèles peuvent être utilisés.
- Capacité de prendre en compte l'ensemble des molécules, en incluant les métabolites et la volatilisation.
- La méthode ACV analysant l'ensemble du cycle de vie des produits, le plus souvent globalisé, la méthode de quantification doit donc fonctionner dans tout type d'environnement.
- Représentativité des facteurs/modèles d'émission pour les systèmes de production évalués. Facteurs par défaut pour des conditions standards à une échelle nationale; avec la possibilité d'avoir des facteurs plus précis pour estimer des pratiques innovantes de réduction d'impact.

- Capacité de coupler les flux avec des modèles d'impact, permettant à partir des émissions des PPP dans les différents compartiments, d'exprimer un impact en termes d'écotoxicité et de toxicité humaine.

Les modèles de prévision de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques

La modélisation de la qualité de l'air est utilisée par les pouvoirs publics pour comprendre les mécanismes en cause dans la dégradation de la qualité de l'air, identifier les leviers d'actions, évaluer les politiques publiques de contrôle des émissions (ex : modèles utilisés dans le cadre de la révision de la Directive NEC¹³) et prédire la qualité de l'air à court terme (ex : modélisation réalisée dans le cadre de Prév'Air). Ces modèles nécessitent de représenter spatialement et temporellement la dynamique des émissions. Ces modèles peuvent utiliser des facteurs d'émission ou des modèles d'émission qui doivent être adaptés aux échelles ciblées.

Utilisations	Besoins
Représentation qualitative et quantitative des émissions dans le cadre d'un inventaire d'émissions à l'échelle nationale ou territoriale	FE annuels (et taux d'abattement applicables aux FE) représentatifs d'un territoire donné, associables à des données d'activité sur ce territoire et pour une période donnée
Outils de diagnostic et d'aide à la décision territoriaux : diagnostics polluants atmosphériques	FE annuels représentatifs du territoire ciblé, associables aux données d'activité disponibles Si non disponibles, indicateurs de risques / probabilités d'émissions
Outils de diagnostic et d'aide à la décision à l'échelle de l'exploitation ou de la parcelle : diagnostics polluants atmosphériques ou de risques d'émissions de PPP	FE ou modèles d'émission représentatifs de la situation locale (agropédoclimatique) Si non disponibles, indicateurs
Evaluation d'un produit en analyse de cycle de vie : inventaires de cycles de vie des produits agricoles et alimentaires	FE ou modèles d'émission, idéalement adaptables à tout type de molécules (dont les produits de dégradation), à tout type d'environnement, représentatifs des systèmes de production évalués, cohérents avec les modèles d'impacts
Modèles de prévision de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques	FE ou modèles d'émission adaptés aux échelles spatio-temporelles ciblées (quelques km ² et pas de temps court : heure, jour).

Tableau 1 : Besoins en termes de facteurs d'émission (FE) des pesticides selon les utilisations faites

¹³ La directive européenne 2001/81/CE *National Emission Ceilings* (NEC) définit des plafonds d'émissions pour 4 polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, COVnm, NH₃) à atteindre à l'horizon 2010. Sa révision est en cours pour les horizons 2020 et 2030 et son élargissement à d'autres polluants (PM_{2.5}, CH₄). Des études d'impacts, notamment environnementaux, sont réalisées à l'aide du modèle GAINS (voir gains.iiasa.ac.at/models/).

II. Matériel et méthodes : constitution, enrichissement et pré-analyse du fonds documentaire

2.1 Constitution et enrichissement du fonds documentaire

2.1.1 Informations recherchées et méthode adoptée

Cette étude bibliographique sur les émissions et les facteurs d'émission de produits phytopharmaceutiques vers l'atmosphère est basée sur une analyse de la littérature scientifique et technique inventoriée à partir notamment de bases de données bibliographiques internationales et des catalogues des bibliothèques des universités et des centres de recherche (voir partie 2.1.2 ci-dessous). Des entretiens réalisés auprès d'un panel d'experts dans différents domaines sont venus compléter ce travail.

Les définitions et le périmètre de l'étude présentés ci-dessus ont délimité le cadre de la recherche bibliographique (voir Annexe 3 : Cadre de la synthèse bibliographique). Celle-ci s'est donc concentrée essentiellement sur la littérature portant sur les voies de transferts dans l'air (dérive aérienne, dispersion de poussières de traitements de semences, volatilisation post-application et érosion éolienne) des produits phytopharmaceutiques (herbicides, insecticides, fongicides) utilisés en agriculture et sur les méthodes d'estimation de ces émissions.

Les références traitant des émissions de produits phytopharmaceutiques utilisés pour le traitement de productions végétales dans le secteur agricole, quel que soit a priori le mode de traitement effectué (pulvérisation, chemigation, fumigation...), ont donc été privilégiées ; après discussion avec des experts, les publications portant sur les traitements phytopharmaceutiques par fumigation ont toutefois été mises de côté du fait du peu de recours à cette pratique en France. Les références concernant d'autres secteurs (sylviculture, espaces verts, voiries, jardins) ont toutefois été également prises en considération. Aucune restriction quant au contexte (français, européen, international) et à la période de couverture des publications n'a été mise.

2.1.2 Bases de données bibliographiques et autres sources de références interrogées

Sur la période de mars à juin 2015, différentes bases de données (BDD) bibliographiques et sources de références ont été interrogées afin de constituer un fonds documentaire sur le thème des émissions de PPP vers l'atmosphère. Ce travail de consultation des BDD et de référencement a bénéficié du concours de Marina Pavlidès, documentaliste INRA à l'UMR INRA Agroparistech Ecosys.

Les principales BDD bibliographiques consultées sont les bases de données scientifiques internationales suivantes (voir Annexe 4 : Bases de données bibliographiques consultées) :

- **CAB Abstracts**,
- Agricola,
- Agris,
- Environment Complete,
- Scopus,

- Web of Science.

Parmi celles-ci, la consultation de la base CAB Abstracts, comprenant des publications internationales dans différents domaines des sciences de la vie dont l'agriculture et la foresterie, de 1973 à nos jours, a été privilégiée.

D'autres bases de données bibliographiques ou sources de références ont par ailleurs été explorées pour recueillir la littérature grise existante (mémoires, rapports...) sur le sujet (voir Annexe 4). Il s'agit notamment de :

- ProdiNRA,
- Irstea Publications,
- Wageningen Yield (WaY),
- Catalogues des bibliothèques (Bel-Inra, Agroparistech),
- Autres : Google Scholar, ScienceDirect

La revue des travaux réalisés par divers groupes de réflexion (ORP¹⁴, FOCUS Air, groupe « Indicateurs »-Ecophyto, CORPEN) ou organismes impliqués dans la surveillance de la qualité de l'air (AASQA) ou dans le cadre de projets européens (BROWSE¹⁵, BREAM¹⁶) a permis également d'enrichir le corpus bibliographique. La consultation des actes des colloques les plus pertinents au vu de la thématique qui nous intéresse¹⁷ y a également contribué.

2.1.3 Mots clés et mode d'interrogation des bases de données choisies

Avant toute recherche systématique des documents sur les émissions de PPP dans l'air en contexte agricole, une étape préalable est le choix des mots pertinents et adéquats¹⁸ pour extraire des bases de données bibliographiques interrogées, des références traitant de tout ou partie du sujet. L'interrogation concernant principalement des bases de données scientifiques internationales, les mots ont été choisis en français et en anglais. Les troncatures les plus appropriées pour prendre en compte le maximum de variantes (forme plurielle, substantif, adjectif...) ont ensuite été établies¹⁹. C'est tout d'abord autour des dénominations « pesticides », « air » et « émissions » que l'examen des mots à rechercher s'est fait. Il est à noter que les modes d'interrogation diffèrent largement d'une BDD à l'autre au niveau par exemple du nombre de mots autorisés, des combinaisons possibles (selon les opérateurs proposés ou le nombre de requêtes possible) et des champs de recherche. Aussi, il sera développé ici le vocable choisi pour interroger la base CAB Abstracts²⁰. Ce vocable a été ensuite repris et parfois allégé selon les modes de recherche proposés par les autres bases de données.

En ce qui concerne les produits phytopharmaceutiques, la recherche de publications s'est faite en utilisant principalement le mot « pesticides », - largement plus usité que les appellations « produits phytopharmaceutiques » ou « produits phytopharmaceutiques » -, et les désignations des trois principaux groupes cibles « herbicides », « insecticides », «

¹⁴ Groupe d'étude « Exposition aérienne aux pesticides », ORP.

¹⁵ *Bystanders, Residents, Operators and WorkerS Exposure models for plant protection products* (www.browseproject.eu).

¹⁶ *The Bystander and Resident Exposure Assessment Model*.

¹⁷ Congrès du Groupe Français des Pesticides (GFP), *Symposium on Pesticide Chemistry (SPC), International Advances in Pesticide Application, Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air: International Conference*.

¹⁸ Suffisamment spécifique pour ne pas créer de « bruit de fond ».

¹⁹ Exemple de troncature : *pesticid** peut renvoyer en anglais au nom *pesticide(s)* ou à l'adjectif *pesticidal*.

²⁰ La stratégie de recherche de la base CAB Abstracts est présentée en annexe 5.

« fongicides ». A cette liste de mots, ont été ajoutés les autres groupes reconnus par la base CAB Abstracts²¹ ainsi que certains mots apparentés ou synonymes (voir Tableau 2). L'ensemble de ces mots a été soumis comme première requête et a été recherché dans les titres et les descripteurs des documents de la base.

Le même travail de recherche des mots pertinents en français et en anglais et des troncatures a été fait autour des dénominations « air » et « émissions » (Tableau 2) et a donné lieu sous CAB Abstracts à une deuxième requête dans les titres et les descripteurs des documents de la base.

Mots choisis autour des dénominations « pesticides », « air » et « émissions » pour interroger CAB Abstracts	
<i>Pesticides</i>	<p>Anglais avec troncatures : <i>pesticid*</i>, <i>acaricid*</i>, <i>fungicid*</i>, <i>herbicid*</i>, <i>insecticid*</i>, <i>nematicid*</i>, <i>avacid*</i>, <i>bactericid*</i>, <i>molluscicid*</i>, <i>rodenticid*</i>, <i>virucid*</i>, <i>weedcid*</i>, <i>weedkiller*</i>, <i>weed-killer*</i></p> <p>Français : pesticides, acaricides, fongicides, herbicides, insecticides, nématicides, avicides, bactéricides, molluscicides, rodenticides (rodonticides), virucides</p>
<i>Air</i>	<p>Anglais avec troncatures : <i>air</i>, <i>airborn*</i>, <i>air-born*</i>, <i>aerial</i></p> <p>Français : air, aérien, atmosphère, atmosphérique</p>
<i>Emissions</i>	<p>Anglais avec troncatures : <i>emission*</i>, <i>emitted</i>, <i>drift*</i>, <i>volatili*</i>, <i>evaporation*</i>, <i>evaporate*</i>, <i>"wind erosion"</i></p> <p>Français : émissions, émis, dérive, volatilisation, évaporation, évaporé, érosion éolienne</p>

Tableau 2 : Choix des mots autour des dénominations « pesticides », « air », « émissions » pour interroger la BDD CAB Abstracts et leur équivalent en français

Le nombre de références résultant de la combinaison de ces deux premières requêtes étant trop élevé (plus de 8800 références), d'autres requêtes ont été conduites pour affiner la recherche : comme l'occurrence de la notion de pollution ou de contamination de l'air dans le titre ou dans les descripteurs de la référence, que les termes relatifs au processus d'émission figurent dans le résumé ou encore dans le cadre d'une seconde stratégie de recherche et que les termes liés à la notion d'estimation ou d'évaluation figurent dans le titre ou dans les descripteurs.

Ceci a donné lieu alors à deux pools de références, l'un de 985 références, l'autre de 443 références (voir détail des requêtes effectuées sous CAB Abstracts, Annexe 5 : Mode d'interrogation de la base CAB Abstracts).

2.1.4 Rencontres d'experts

Divers experts issus de différents organismes ont été sollicités soit pour le suivi de l'étude (comité de projet), soit ponctuellement lors de rencontres individuelles (voir Tableau 3) afin d'apporter leurs connaissances sur différents domaines, allant des conditions d'homologation des substances actives phytopharmaceutiques, de leur utilisation agricole, des modes de traitement, des pertes à l'application et en post-application à la prise en compte des émissions dans l'air dans les évaluations environnementales (évaluations des risques, ACV) et dans les modèles associés (modèles d'inventaire des flux de produits

²¹ A l'exception d'algicides et de convicides.

phytopharmaceutiques au champ). Ces rencontres ont permis par la même occasion d'enrichir le corpus bibliographique, en accédant par exemple à de la littérature grise.

Organisme	Nom
ANSES	Arnaud BOIVIN (évaluation risques) (entretien tél. le 11/09/15)
INRA Ecosys	Benoît GABRIELLE (ACV) (rencontré le 21/07/15)
IRSTEA	Ariane VALLET (dérive) (rencontrée le 30/06/15)
	Ralph ROSENBAUM (ACV) (rencontré le 30/06/15)
	Jean-Paul Douzals (échanges courant septembre sur projet Optiban)
SupAgro	Carole SINFORT (modèles dérive) (entretien tél. le 15/01/16)
Instituts techniques :	
- ARVALIS	Benjamin PERRIOT (entretien tél. le 16/07/15)
- CTIFL	Franziska ZAVAGLI (entretien tél. le 22/07/15)
UIPP/Syngenta	Ronan VIGOUROUX (rencontrés le 25/09/15)
	Jean-Claude TOURNAYRE (<i>idem</i>)
	Carole OBEIDY (<i>idem</i>)
Alterra Wageningen UR	Erik VAN DEN BERG (envoi du rapport intermédiaire)

Tableau 3 : Liste des experts rencontrés

Par ailleurs un certain nombre de scientifiques (voir Tableau 4) ont été sollicités par mail pour apporter notamment des compléments d'informations sur les publications analysées.

Date	Nom
28/07/15	Bill VAN HEYST sur le modèle PEM et ses évolutions
2-4/09/15	Henk Jan HOLTERMAN
11/09/15	Michael HOUBRAKEN pour publication
11/09/15	Clara COSCOLLA, Vicent YUSA
18/09/15	David SIMPSON sur les FE EMEP/Corinair
18/09/15	Barbara AMON, Nick HUTCHINGS, Rainer STEINBRECHER sur les FE EMEP/Corinair
15/10/15	Rhonda THOMPSON (EPA) sur les FE US-EPA
23/10/15	Dr. ir. Hugo DENIER VAN DER GON (publications Berdowski)
06/11/15	Ton VAN DER LINDEN & Roel KRUIJNE sur FE autour des serres
10/03/16	Dr Teunis Dijkman, DTU (échanges mail sur le modèle PestLCI entre le 10 et le 17 mars 2016)
10/03/16	Dr Peter Fantke, DTU (échanges mail sur le modèle dynamiCROP entre le 10 et le 17 mars 2016)
10/03/16	Dr Christel Renaud-Gentié, ESA Angers (échanges mail et conversation téléphonique sur le modèle PestLCI entre le 10 et le 15 mars 2016)
10/03/16	Dr Charles Mottes, CIRAD (échanges mail sur le modèle dynamiCROP entre le 10 et le 14 mars 2016).

Tableau 4 : Liste des personnes contactées sur publications ou renseignements

2.2 Pré-analyse du fonds documentaire

2.2.1 Analyse quantitative et tri de la recherche bibliographique

CAB Abstracts, Agricola, Environment Complete et Scopus ont été au final les bases de données principalement interrogées. Ces interrogations ont permis d'exporter sous zotero 1819 références auxquelles s'ajoutent 179 références issues principalement de l'interrogation de la base WaY et de recherches libres effectuées sur internet (Tableau 5).

Source de référence	CAB Abstracts	Agricola	Environment Complete	Scopus	WaY	Recherche libre
Nombre de références	985/ 443	477	105	252	79	100

Tableau 5 : Résultats de l'interrogation des BDD CAB Abstracts, Agricola, Environment Complete et de Scopus, de la base WaY et de la recherche libre

L'étape suivante a consisté à procéder au tri des références. Certains thèmes sortant de notre champ d'étude comme les émissions de gaz à effet de serre, prises en compte ou non dans des travaux sur les ACV, les mesures ou les indicateurs de concentration, les niveaux d'exposition, la contamination des sols et des eaux, les traitement des eaux usées, sont apparus dans les références sélectionnées.

La bibliographie des références sélectionnées et analysées dans la synthèse bibliographique comprend **230 références**. Parmi les 223 premières références rentrées, on compte 142 articles de revue, dont 130 sont présents dans la base *Science Citation Index (Web of Science (Wos) Core Collection*, Thomson).

Type de document	Nombre de références
Articles présents dans la base SCI du Wos	130
Articles absents du Wos (articles trop récents, revues non indexées, revues techniques)	12
Ouvrages	4
Chapitres d'ouvrages	8
Colloques	10
Rapports, notes techniques	49
Thèses	8
Mémoire de HDR	1
Mémoire de fin d'études	1
TOTAL références bibliographiques	223

Tableau 6 : Type et nombre de documents référencés (réalisation : M. Pavlidès)

L'analyse du corpus des 130 articles relevés dans la base SCI du Wos est détaillée en Annexe 6 : Analyse bibliométrique. En bref, les 5 pays principaux d'affiliation des auteurs (Etats-Unis, Canada, France, Pays-Bas et Allemagne) totalisent 97% des articles. Les organismes de recherche français (INRA et Irstea) figurent dans les 10 premiers organismes d'affiliation des auteurs.

2.2.2 Catégorisation des références et évaluation de la pertinence

Les publications recensées ont été classées selon leur degré de complexité relativement aux facteurs d'émission. Sont distinguées les publications décrivant :

- Des classes d'émission, des facteurs d'émission, des équations de corrélations empiriques,
- Des modèles : du modèle ICV (inventaire du cycle de vie) aux modèles dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère et pouvant générer des facteurs d'émission en passant par les modèles de fugacité,
- Des mesures d'émission ponctuelles, pouvant permettre de valider des facteurs d'émission.

Le rapport a été structuré selon ces trois grandes catégories.

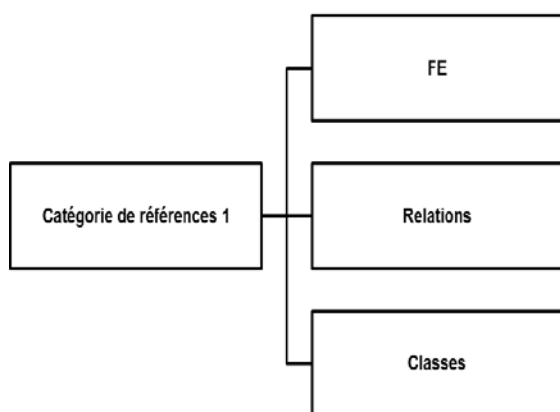
Une analyse de la pertinence des méthodes par rapport à leur applicabilité dans le contexte actuel des pratiques agricoles françaises sera menée pour les méthodes identifiées ainsi qu'une analyse de leurs adéquations avec les différents types de besoins identifiés en termes de facteurs d'émission (inventaires spatiaux, outils de diagnostics et d'aide à la décision, inventaires de cycle de vie des produits, modèles de prévision de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques).

III. Résultats : analyse de l'existant

3.1 Outils existants de caractérisation des émissions selon 3 catégories

Au travers de trois catégories, le rapport présente un gradient de méthodes d'estimation des émissions partant dans l'air lors de l'application ou après application de produits phytopharmaceutiques, prenant en compte un nombre croissant de facteurs, de la pression de vapeur (P_v) à d'autres propriétés physico-chimiques, aux conditions pédoclimatiques et aux pratiques culturales. L'ordre dans lequel les outils d'estimations des émissions sont présentés suit les attentes et priorités de l'étude. Aussi, les références présentant des facteurs d'émission seront traitées en premier lieu.

3.1.1 Catégorie 1 - Références présentant des facteurs d'émission, des équations de corrélations empiriques ou des classes d'émissions



3.1.1a Facteurs d'émission

Une émission (E) est communément estimée par le produit de l'activité (U), - correspondant dans ce contexte à la quantité du produit phytopharmaceutique (PPP) épandu pendant un temps et sur un territoire donnés -, et d'un facteur représentant la proportion (en général en % de la quantité apportée) du composé considéré dans le cadre de cette activité émis dans l'air, nommé facteur d'émission (FE). L'équation de base est la suivante :

$$E = U \times FE$$

Équation 1 : Equation classique d'estimation des émissions

Avec, si estimation des émissions annuelles,

E : émission annuelle (t/an)

U : quantité du produit phytopharmaceutique épandu sur l'année (t/an)

FE : facteur d'émission (en général en % de la quantité apportée)

Les incertitudes dans les émissions estimées peuvent être associées tant aux données relatives à l'activité observée qu'aux facteurs d'émission utilisés.

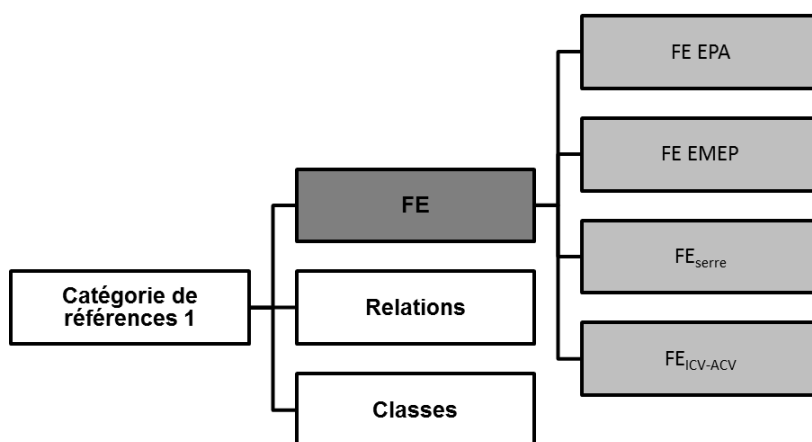
Selon le guide EMEP/EEA d'inventaire des émissions de l'EEA de 2013, la quantité d'un produit phytopharmaceutique épandu peut être estimée selon trois approches en fonction des données d'activité disponibles allant par ordre décroissant de précision de la :

- Connaissance de la quantité épandue du PPP considéré,

- Estimation de la quantité épanchée du PPP considéré à partir de la quantité totale de PPP utilisés (ex. utilisation totale des herbicides dans le pays considéré) et de l'utilisation relative du PPP considéré par rapport à la quantité totale (ex. x% de l'utilisation totale des herbicides),
- Estimation, dans le cas où aucune donnée sur la consommation de PPP n'est disponible, à partir de statistiques relatives à la production agricole et en procédant à des comparaisons avec des pays voisins ou des pays comparables économiquement dont la consommation est connue.

Les facteurs d'émission peuvent être issus de données expérimentales ou de modélisation ou reposer sur des estimations à dire d'expert (DGECC, 2012). Ils s'inscrivent alors dans des niveaux de complexité méthodologique de détermination des émissions différents (voir Annexe 2 : Méthodes d'estimation des émissions à 3 niveaux). Ils peuvent prendre la forme de :

- simples valeurs par défaut (méthodes de niveau 1 ou tier 1) représentant des conditions d'émission « typiques » ou « moyennes »,
- facteurs plus modulables spécifiques par exemple d'un contexte régional, d'une production ou d'une pratique agricole (méthodes de niveau 2 ou tier 2),
- facteurs issus par exemple de modèles de processus reflétant un niveau d'informations avancé (ex. caractéristiques physico-chimiques des composées, processus d'émission, conditions agro-pédo-climatiques) (méthodes de niveau 3 ou tier 3).



Trois types de facteurs élaborés pour des contextes ou des utilisations spécifiques sont présentés dans cette partie :

- deux premiers facteurs sont proposés respectivement par EPA et EEA pour estimer les transferts après application au champ (voire, pour l'un d'entre eux, incluant les pertes à l'application mais pas très clair),
- le deuxième type de facteurs concerne les facteurs d'émission proposés pour l'estimation des émissions ayant lieu aux abords des serres,
- le troisième type de facteurs est utilisé dans les inventaires de cycle de vie de l'ACV pour estimer les transferts dans l'air (tout processus confondu).

3.1.1a.1 Facteurs d'émission de niveau 1 établis en fonction de la pression de vapeur P_v ²² (avec prise en compte ou non du mode d'application)

En plein champ

Les deux références détaillées ci-dessous sont les deux principales références relevées dans la littérature qui proposent des facteurs d'émission pour les substances actives contenues dans des produits phytopharmaceutiques appliqués en plein champ.

EPA, 1994 : volatilisation, P_v dépendant, application en surface/incorporation dans le sol (5 valeurs)

Références	
-	EPA. 1994. « Emission Factor Documentation for AP-42, section 9.2.2, Pesticide Application. » Final report.
-	EPA. 1995. « Compilation of air pollutant emission factors - volume 1: stationary point and area sources ». AP-42 5th edition.
-	EPA. 2001. « Chapter 9: Pesticides - Agricultural and nonagricultural ». In <i>Emission Inventory Improvement Program, Technical Report Series Volume 3 Area Sources</i> . http://www.epa.gov/ttnchie1/eiip/techreport/volume03/ .

L'U.S. Environmental Protection Agency (EPA) propose dans un rapport publié en 1994 des facteurs d'émission des substances actives partant dans l'air par volatilisation après une application de produits phytopharmaceutiques (PPP) sur les plantes ou les sols en contexte agricole. Seules les pertes de substances actives sous forme de vapeur après une application en surface ou une application par incorporation dans le sol sont examinées. Faute d'informations suffisantes, les applications aériennes effectuées par avion lors desquelles les pertes par dérive prédominent, et les émissions de particules se produisant durant et après l'application ne sont pas considérées.

Cinq facteurs d'émission ont été établis selon la pression de vapeur de la substance active à 20-25°C et le mode d'application choisi (application en surface ou incorporation dans le sol). Ils sont exprimés en kilogramme par mégagramme (kg/Mg) ou en livre par tonne (lb/t) de la substance active appliquée (voir Tableau 7)²³ et sont applicables sur une période de 30 jours suivant l'application²⁴. Ces facteurs d'émission ne sont pas applicables dans le cas d'usage de fumigants.

Pression de vapeur (à 20-25°C)		Facteur d'émission	
mmHg	mPa	kg/Mg	lb/t
<u>Application en surface</u>			
$> 10^{-4}$	> 13	580	1160
10^{-6} - 10^{-4}	0,13-13	350	700
<u>Application par incorporation dans le sol</u>			
$> 10^{-4}$	> 13	52	104
10^{-6} - 10^{-4}	0,13-13	21	42
$< 10^{-6}$	$< 0,13$	2,7	5,4

²² Tout au long du document, l'abréviation P_v sera utilisée pour désigner la pression de vapeur des composés actifs.

²³ Afin de faciliter la lecture des différentes classes de pression de vapeur en fonction desquelles les facteurs d'émission sont proposés, les pressions de vapeur exprimées par EPA en millimètre de mercure (mmHg) et converties ici en millipascal (mPa) (10^{-4} et 10^{-6} mmHg correspondant respectivement à 13 et 0,13 mPa) seront présentées en mPa dans le tableau récapitulatif des FE des substances actives phytosanitaires existants présenté en conclusion.

²⁴ L'intervalle de temps de 30 jours a été choisi par EPA pour deux raisons. D'une part, il y a peu de données disponibles sur la volatilisation des pesticides au-delà de 30 jours après application. D'autre part, le processus de volatilisation est généralement considéré comme essentiellement achevé dans les 30 jours qui suivent l'application ; au-delà, les impacts d'autres processus comme l'assimilation par les plantes, l'adsorption par les sols et la dégradation biologique et physique deviennent significatifs (EPA, 1994).

Tableau 7 : Facteurs d'émission par volatilisation après une application de PPP par défaut de niveau 1, selon EPA (1994), pour les substances actives en fonction de la méthode d'application et de la pression de vapeur. Les applications en surface concernent des applications sur sol nu ou couvert et les applications avec incorporations concernent les applications sur sol nu.

Pour les applications en surface, les deux facteurs d'émission découlent de moyennes établies pour deux gammes de valeurs de pression de vapeur (> 13 mPa ; entre 0,13 et 13 mPa) à partir de données sur les pertes dans l'air de substances actives par volatilisation en post-application tirées d'une quinzaine de références. Une grande variation est néanmoins observée dans les conditions d'application des substances (sur sol nu, jachère enherbée, prairie ou culture ; type et stade de croissance de la culture ; application de SA en association ou non) et dans les facteurs environnementaux ou techniques considérés (variations diurnes, type et humidité du sol ; techniques de mesures). Ces références correspondent à des articles parus entre 1964 et 1990 dans diverses revues scientifiques, notamment dans *Journal of Agricultural and Food Chemistry* et *Journal of Environmental Quality*. Y sont relevées les pertes par volatilisation de 15 substances actives différentes²⁵ dans les 30 jours suivant l'application (allant de 0 à 30 jours) à partir de mesures au champ de flux ou de résidus de pesticides. La pression de vapeur a été choisie parmi les propriétés physiques de la substance active comme critère de distinction de la volatilité des substances actives du fait de la disponibilité de ce paramètre dans les références. Une seule donnée étant disponible pour les substances actives présentant une pression de vapeur inférieure à 0,13 mPa, aucun facteur d'émission n'a été développé dans ce cas de figure. Une procédure par défaut possible évoquée est l'utilisation des équations utilisées pour les applications par incorporation dans le sol (voir ci-dessous). Aucune préconisation n'est cependant donnée quant à l'utilisation de ces équations. Seul est dit que ces équations fourniront des estimations d'émission très basses.

Pour les applications par incorporation dans le sol, les facteurs d'émission ont été développés à partir du modèle de screening BAM²⁶, un modèle mécaniste avec solution analytique, proposé par Jury, Spencer & Farmer (d'après 1983a, 1984a, 1984b et en particulier 1983b). Ce modèle a été choisi pour sa maniabilité du fait d'un nombre réduit de variables requises. Il est décrit plus loin dans la partie consacrée aux modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère en post-application. Les facteurs d'émission des substances actives ont été estimés à partir des taux de volatilisation calculés pour un certain nombre de SA, non spécifiés dans le document d'EPA, grâce au modèle pour un taux d'application de 1 kg/ha sur un intervalle de temps de 30 jours après une application par incorporation (**profondeur non indiquée**²⁷) dans le sol et moyennés pour les trois gammes de valeurs de pression de vapeur considérées. Les taux de volatilisation sont obtenus à partir de 2 équations utilisées respectivement pour les composés de catégories I et II et pour ceux de catégorie III²⁸ :

²⁵ Les 15 substances actives citées sont : 2,4-D ; chlordane ; DCPA (dacthal) ; DDT ; dieldrine ; diméthoate ; dyfonate ; EPTC ; heptachlore ; lindane ; methoxychlore, toxaphène ; triallate ; trifluraline ; zinophos. Seuls le 2,4-D, le diméthoate et le triallate sont encore autorisés à ce jour en France.

²⁶ Modèle BAM, *Behavior Assessment Model* (Jury *et al.*, 1983)

²⁷ Sont indiquées en rouge les informations qui n'étaient pas disponibles dans les références traitées.

²⁸ D'après les sorties du modèle BAM, les substances actives sont classées en 3 catégories selon leur valeur de constante de Henry K_H : catégorie I : $K_H \gg 2,5 \cdot 10^{-5}$; catégorie II : $K_H \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$; catégorie III : $K_H \ll 2,5 \cdot 10^{-5}$

$$J_{v1} = C_0 \sqrt{\frac{D_G^a K_H (\phi - \theta)^{10/3} + D_L^W \theta^{10/3}}{\phi^2 \pi t [\rho_b f_{oc} K_{oc} + \theta + (\phi - \theta) K_H]}}$$

Équation 2 : Calcul du taux de volatilisation pour les composés actifs de catégorie I et II d'après le modèle de BAM

$$J_{v2} = \frac{C_0 D_G^a K_H}{d [\rho_b f_{oc} K_{oc} + \theta + (\phi - \theta) K_H]}$$

Équation 3 : Calcul du taux de volatilisation pour les composés actifs de catégorie III d'après le modèle de BAM

Avec

J_{v1} : taux de volatilisation (g/m²/jour)

C_0 : concentration initiale dans le sol (fixé à 1 g/m³)²⁹

D_G^a : coefficient de diffusion gazeuse dans l'air (fixé à 0,43 m²/jour)

K_H : constante de Henry (sans unité)

ϕ : porosité du sol (fixé à 0.5 m³/m³)

θ : teneur en eau volumique dans le sol (fixée à 0,3 m³/m³)

D_L^W : coefficient de diffusion liquide pour l'eau du sol (fixé à 4,3 10⁻⁵ m²/jour)

t : temps après l'application (30 jours)

ρ_b : densité du sol (fixée à 1350 kg/m³)

f_{oc} : fraction de carbone organique du sol (fixée à 0,0125)

K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique (m³/kg)

d : épaisseur de la couche limite atmosphérique (fixée à 0,005 m)

Ces deux équations sont citées dans Jury *et al.* (1984a) pour le calcul du taux de volatilisation maximum dans la situation où il n'y a pas d'évaporation de l'eau (E=0) pour les différentes catégories de Jury (voir modèle BAM).

EPA ne précise pas suffisamment le domaine de validité des facteurs proposés. En utilisant le modèle BAM, les limites des FE devraient donc être celles du modèle (sols humides dans des conditions pédoclimatiques fixes).

Références citées

- Jury, W. A., W. J. Farmer, et W. F. Spencer. 1984. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: II. Chemical Classification and Parameter Sensitivity ». *Journal of Environmental Quality* 13: 567-72. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040012x.
- **Jury, W. A., W. F. Spencer, et W. J. Farmer. 1983a. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description ». *Journal of Environmental Quality* 12 (4): 558-64.**
- ———. 1983b. « Use of models for assessing relative volatility, mobility, and persistence of pesticides and other trace organics in soil systems. » *Hazard Assessment of Chemicals: Current Developments* 2: 1-43.
- ———. 1984. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: III. Application of Screening Model. » *Journal of Environmental Quality* 13: 573-79. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040013x.

Obtenus à partir de moyennes de données d'émission mesurées expérimentalement au champ ou de représentations mathématiques des propriétés physiques des substances actives sur la base d'un petit nombre de données, les facteurs d'émission développés pour les applications en surface ou par incorporation dans le sol se voient attribuer par EPA une note de qualité déduite à partir des données expérimentales qualifiée de « pauvre » (note E). Les estimations des émissions qui seront faites à partir de ces facteurs d'émission ne pourront alors être considérées selon EPA que comme des approximations que cela soit dans la classification ou dans l'ordre de grandeur.

²⁹ Valeurs fixées par défaut pour D_G^a , ϕ , θ , D_L^W , ρ_b , f_{oc} et d , mais pouvant être modifiées par l'utilisateur.

Le rapport cité, publié en 1994, est un rapport préliminaire qui avait été réalisé pour aider à la préparation d'une nouvelle section 9.2.2 parue en 1995 sur l'application des PPP dans le document intitulé *Compilation of Air Pollutant Emission Factors* (AP-42). Aucune mise à jour des facteurs d'émission alors développés ne semble avoir été faite depuis cette date. Les mêmes facteurs d'émission ont été de nouveau présentés dans le chapitre 9 sur les émissions de PPP/pesticides en contexte agricole et non agricole du guide d'inventaire d'émissions EIIP³⁰ / EPA de 2001.

Utilisation des facteurs d'émission EPA

AASQA³¹ : Air Normand, 2013 ; Air Rhône-Alpes, 2015 ; ASPA, 2006 ; ATMO Poitou Charentes : réalisation d'inventaires spatialisés d'émissions à l'échelle régionale

Références

- Air Normand. 2013. « Etude de faisabilité relative à l'estimation des émissions dans l'air de "pesticides" d'origine agricole en Haute-Normandie ». Rapport n°10-19-13.
- Air Rhône-Alpes. 2015. « Estimation des émissions potentielles de pesticides dans l'air en région Rhône-Alpes. Estimation des quantités et répartition géographique ».
- ASPA. 2006. « Note sur la Surveillance des produits phytopharmaceutiques en Alsace ».
- ATMO Poitou Charentes. 2006. « Inventaires des émissions liées aux utilisations de pesticides. Année de référence 2000 ». http://www.atmo-poitou-charentes.org/IMG/pdf/2000_EMI_Pesticides.pdf.

Les facteurs d'émission établis par EPA ont par ailleurs été repris dans les inventaires spatialisés des émissions de pesticides réalisés par quatre AASQA pour les régions Alsace, Haute-Normandie, Poitou-Charentes, Rhône-Alpes entre 2006 et 2015 (voir domaine d'application et limites présentés dans le Tableau 8). Les AASQA ont eu recours à ce travail d'inventaire pour compléter les campagnes de mesures de concentrations des substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques dans l'air et pour mieux cibler celles à mesurer, et faire le lien entre les quantités émises selon les territoires, les cultures ou les filières. Les AASQA ont toutes retenu les facteurs d'émission EPA, jugés par certaines plus « fiables » (Air Rhône-Alpes, 2015) que les autres FE existants, notamment que ceux proposés dans le guide d'inventaire des émissions européen EMEP (décrits ci-après). ASPA (2006) et ATMO Poitou-Charentes (2006) s'intéressent également aux émissions de COV issus de la portion inerte du produit formulé, tenant compte des proportions données par EPA en fonction du type de formulation (Tableau 46, Annexe 7 : Méthodes d'estimation des émissions de COV, selon EPA (2001), issues des produits phytopharmaceutiques/pesticides appliqués en contexte agricole et non agricole)³². **La mise à jour des facteurs d'émission d'EPA ou la disponibilité de nouveaux FE qui permettrait une prise en compte plus fine des conditions pédoclimatiques et des méthodes d'épandage sont les principaux besoins exprimés par les AASQA à ce sujet.**

Par ailleurs, certains usages de ces facteurs d'émission ou interprétations faites à leur égard méritent toutefois d'être relatés :

- Pour Air Rhône-Alpes (2015), EPA suggérerait de prendre le FE le plus élevé pour une incorporation dans le sol en FE de remplacement pour les SA appliquées en surface présentant une P_v inférieure à 0,13 mPa. Nous n'avons pas retrouvé cette information formulée comme telle dans le rapport de l'EPA. Il est toutefois écrit

³⁰ EIIP: *Emission Inventory Improvement Program*.

³¹ Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air.

³² Pour précisions, ASPA (2006) dit prendre en compte dans son inventaire les émissions de COV de la portion inerte mais ceci n'apparaît pas au final dans les résultats. ATMO Poitou-Charentes (2006) présentent les émissions de COV en t/an pour les différents départements de la région.

comme dit précédemment qu'une procédure par défaut est le recours aux deux équations utilisées pour les applications par incorporation dans le sol. Aucune spécification sur une classe de P_v à privilégier n'a été relevée sur le FE de remplacement à utiliser.

- Pour Air Normand (2013), du fait d'un certain nombre de SA de P_v inférieure à 0,13 mPa appliquées en surface enregistrées dans leur région, et donc pour lesquelles aucun FE n'a été proposé par EPA, les méthodes d'épandage pratiquées aux USA ne sont pas en adéquation avec celles pratiquées en Normandie. Vu le nombre réduit de références et de SA sur lesquelles se base le calcul des facteurs d'émission pour les applications en surface et aussi l'ancienneté des documents (le plus récent ayant déjà 25 ans d'âge), - la majorité des SA considérées pour le développement des FE d'EPA n'étant à ce jour plus utilisée – cet argument portant sur les différences de méthodes d'épandage entre la situation normande et celle observée aux USA nous apparaît comme secondaire. Il s'agit plutôt de différences de matières actives que de méthodes d'épandage.

Références	Subst.	N	Secteur	Cultures	Quantités estimées d'après...	Ech_spatia	Zone géographique	Ech_temp	Période	Représentations	Limites / besoins relevés par les auteurs
ASPA, 2006	SA + COV _{SI}	118	A	Viticulture, arboriculture, maïs, blé, autres	Par culture, à partir du dosage recommandé pour les SA ou PPP utilisés	Commune	Région Alsace	Annuelle	2001	Cartographie des émissions communales des SA par groupes cibles (H, F, I, produits divers) pour la région Alsace	<i>Autres : Avoir un meilleur accès aux quantités de SA ou de produits commerciaux épandus</i>
ATMO Poitou-Charentes, 2006	SA + COV _{SI}	50 ^{ne}	A + NA*	Céréales à paille, colza, maïs, tournesol, vigne	Enquêtes de la FREDON sur les consommations de pesticides (t _{SA} / canton)	Canton	Région Poitou-Charentes	Annuelle	2000	Cartographie des émissions par canton et par hectare de SAU pour les 11 SA les plus émises	Facteurs_EPA : pas de prise en compte des conditions météorologiques lors de l'application et de la nature des sols
Air Normand, 2013	SA	3	A	Blé, orge, maïs, colza, pois	Enquête des pratiques culturales 2006 (DRAAF Haute Normandie)	Canton	Région Haute-Normandie	Annuelle	2006	Cartographie des émissions cantonales	Facteurs_EPA : manque de cohérence entre les méthodes d'épandage déclarées par la CRAN et les FE existants <i>Autres : manque d'exhaustivité des données de l'enquête des pratiques culturales ; question de la représentativité temporelle des résultats</i>
Air Rhône-Alpes, 2015	SA	82	A	Cultures annuelles (hors fourragères), cultures permanentes (vergers, vignes)	Banque Nationale des Ventes par les Distributeurs agréés (BNV-d)	Commune	Région Rhône-Alpes	Annuelle	2011	Cartographie des émissions potentielles vers l'atmosphère pour 18 SA à l'échelle de la petite région agricole pour la région Rhône-Alpes	Facteurs_EPA : mise à jour des FE ou disponibilité de nouveaux FE prenant en compte d'autres caractéristiques que la pression de vapeur

Tableau 8 : Utilisation des facteurs d'émission d'EPA dans les cadastres d'émissions réalisés par différentes AASQA : domaine d'application et limites

Ech_spatia : échelle spatiale. Ech_temp : échelle temporelle. A : agricole / NA : non-agricole - NA* (ATMO Poitou-Charentes) : communes, services de l'équipement (routes départementales et nationales), autoroutes, voies ferrées, particuliers. Subst. : substances. SA : substance active / SI : substance inerte. COV : composé organique volatil. H : herbicide / F : fongicide / I : insecticide. PPP : produit phytopharmaceutique. N : nombre. t : tonne. CRAN : Chambre Régionale d'Agriculture de Normandie. DRAAF : Direction régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt FREDON : Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles, Poitou-Charentes. SAU : surface agricole utile.

Référence

- Ramaprasad, J., M. Y. Tsai, K. Elgethun, V. R. Hebert, A. Felsot, M. G. Yost, et R. A. Fenske. 2004. « The Washington Aerial Spray Drift Study: Assessment of off-Target Organophosphorus Insecticide Atmospheric Movement by Plant Surface Volatilization. » *Atmospheric Environment* 38 (33): 5703-13. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.035.

Les facteurs d'émission développés par EPA ont par ailleurs été utilisés dans une étude de Ramaprasad *et al.* (2004) portant sur les mouvements atmosphériques du méthamidophos (organophosphorés) par volatilisation en post-application à partir des plantes traitées. Des mesures de concentrations dans la zone de résidence proche des champs de pommes de terre traités par voie aérienne ont été réalisées avant, pendant et après l'application. Les concentrations mesurées ont été comparées aux concentrations prédites par le modèle de dispersion gaussien FDM (*Fugitive Dust Model*) développé par EPA en 1993 auquel les facteurs d'émission d'EPA ont été intégrés. Pour ce faire, plusieurs modifications ont été faites. Tout d'abord, les FE pris en compte ont été choisis en fonction de la température ; calculées selon les températures de l'air enregistrées dans la journée (appliquant la relation de Clausius Clapeyron), les pressions de vapeur du méthamidophos recalculées évoluent donc sur les deux gammes de valeurs de pression de vapeur choisies par EPA pour les applications en surface. Sont dérivés de ces facteurs d'émission les flux de masse volatilisée (en g/m²/s) sur 24h, avec une évolution temporelle décroissante. Le mode de calcul de ces flux n'est cependant pas explicité clairement. Il a alors été observé une sous-estimation par le modèle des concentrations dans l'air immédiatement après la pulvérisation par rapport aux valeurs mesurées et une sur-estimation de celles-ci les heures suivantes. Les flux calculés à partir des FE d'EPA ont été comparés aux flux estimés à partir de l'équation de Knudsen (Tinsley, 1979) et de la méthode de corrélation de Woodrow *et al.* (1997) (méthodes développées plus loin) et apparaissent bien inférieurs aux estimations de Woodrow (d'un facteur 20) et de Knudsen (d'un facteur 15). **Une des limites alors avancées des FE d'EPA est que, calculés en cumulés pour une période de 30 jours, ces facteurs sous-estiment les flux instantanés en général plus élevés immédiatement après application que les jours suivants. Nous pouvons donc en conclure que ces FE ne peuvent pas être utilisés pour évaluer la contamination de l'air, à proximité d'un champ traité et sur un pas de temps relativement court, consécutive à l'application.**

EEA, 1999 : volatilisation, P_v dépendant (5 valeurs)

Référence

- EEA. 1999. « EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook - Second Edition 1999 ». Publication. European Environment Agency (EEA). <http://www.eea.europa.eu/publications/EMEP/CORINAIR>.
- ———. 2013. « EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook 2013. Technical Guidance to Prepare National Emission Inventories ». EEA Technical report No 12/2013. <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>.

Dans sa seconde édition publiée en 1999 par l'Agence européenne de l'environnement (EEA), le guide européen EMEP/CORINAIR d'inventaire des émissions des polluants atmosphériques³³ introduit dans le volet consacré au secteur agricole un chapitre

³³ L'inventaire des émissions de polluants atmosphériques est divisé par grands secteurs que sont l'énergie, l'industrie, l'agriculture, les déchets et autres. Le secteur agricole comprend différentes catégories sources comme la gestion du

traitant des émissions liées à l'utilisation de produits phytopharmaceutiques en agriculture³⁴ ; les autres sources d'émissions, issues par exemple de la fabrication des PPP, sont considérées comme négligeables par rapport à celles-ci (> 99%).

Ce chapitre considère les émissions dans l'air, issues des processus de volatilisation (pendant application ? sur quelle durée ?), d'une sélection faite en 1990 de 11 substances actives faisant partie de la famille des organochlorés (aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène, pentachlorophénol et lindane). L'ensemble de ces substances est aujourd'hui interdit en Europe. Des facteurs d'émission estimés pour ces 11 SA (voir Tableau 9) sont présentés. Suivant une approche de niveau 1 (facteur d'émission par défaut), 5 facteurs d'émission sont proposés en fonction de la pression de vapeur (à quelle température ?) (voir Tableau 10). Le guide spécifie à la suite du document qu'aucune approche de niveaux 2 et 3 n'est disponible dans le cas des produits phytopharmaceutiques utilisés en agriculture.

PPP	Type	Facteur d'émission (ratio)
Aldrine	Insecticide	0,50
Chlordane	Insecticide	0,95
DDT	Insecticide	0,05
Dieldrine	Insecticide	0,15
Endrine	Insecticide	0,05
Heptachlore	Insecticide	0,95
HCB (hexachlorobenzène)	Fongicide	0,50
Mirex	Insecticide	0,15
Toxaphène	Insecticide	0,15
PCP (pentachlorophénol)	Fongicide	0,95
Lindane	Insecticide	0,50

Tableau 9 : Présentation par EEA (1999) des facteurs d'émission de 11 substances actives utilisées dans les produits phytopharmaceutiques³⁵

Classe de pression de vapeur	Pression de vapeur, mPa	Facteur d'émission (ratio)
Très élevée	> 10	0,95
Elevée	1 – 10	0,50
Moyenne	0,1 – 1	0,15
Basse	0,01 – 0,1	0,05
Très basse	< 0,01	0,01

Tableau 10 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon EEA (1999), pour les substances actives en fonction de la pression de vapeur

Outre les conditions d'utilisation (T°C P_v, voies de transfert et durée d'émission prises en compte), le guide n'explicite cependant pas le mode de calcul de ces facteurs d'émission. Ont-ils été développés à partir de données de flux portant sur les 11 substances actives considérées ? Ou bien le guide cite-t-il ces SA en particulier car ils

fumier, la production agricole et les sols cultivés, le brûlage au champ des déchets agricoles et enfin l'utilisation de produits phytosanitaires et du traitement de la paille.

³⁴ Partie ajoutée en décembre 2000 après la sortie de la seconde édition en septembre 1999.

³⁵ PCP et HCB ne sont pas uniquement utilisés dans le domaine agricole. Les facteurs d'émission s'appliquent ici seulement aux usages agricoles.

étaient au début des années 2000 au cœur des préoccupations sanitaires en tant que polluants organiques persistants (POP)³⁶ ? Les seules informations données sont :

1. Que ces facteurs d'émission ont changé par rapport à ceux établis antérieurement par OSPARCUM-HELCOMUNECE³⁷ (3 valeurs, voir Tableau 11),
2. Qu'ils ne peuvent être considérés que comme des premières estimations pour des applications faites au champ en conditions normales (ex. pas d'injection dans les sols) pour des conditions météorologiques standards (sans précision),
3. Que ce sont des facteurs « pauvres », n'étant représentatifs que pour quelques composés (une quinzaine), les facteurs d'émission des autres composés étant dérivés par extrapolation ou à partir de quelques mesures.

Ces facteurs d'émission ont été repris dans les éditions suivantes du guide européen EMEP/EEA d'inventaire des émissions et ce jusque dans la dernière édition datant de 2013.

PPP	Facteur d'émission	
	Application au champ	Application en serre
Endosulfan	0,35	0,20
Fenthione	0,80	0,20
HCB (hexachlorobenzène)	0,40	0,20
Lindane	0,75	0,20
PCP (pentachlorophénol)	0,60	0,20
Quintozone	0,95	0,50

Tableau 11 : Facteurs d'émission proposés par Berdowski *et al.* (1997) pour 6 substances actives phytopharmaceutiques

Il y a une incohérence entre les informations données dans le guide EMEP/CORINAIR-EEA à l'égard des facteurs d'émission (3 valeurs) proposés par Berdowski *et al.* (1997) et les facteurs d'émission effectivement présentés dans le rapport (6 valeurs).

Utilisation des facteurs d'émission EEA

Denier van der Gon *et al.*, 2007 : réalisation d'un inventaire d'émissions des POP à l'échelle des Etats membres de Commission économique pour l'Europe des Nations unies (UNECE) (sauf USA + CA) en 2000 et projections pour les années 2010, 2015, 2020

Référence
- Denier van der Gon, H., M. van het Bolscher, A. Visschedijk, et P. Zandveld. 2007. « Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol ». <i>Atmospheric Environment</i> 41 (40): 9245-61. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.055.

Denier van der Gon *et al.* (2007) proposent une méthode d'estimation des émissions pour 8 substances faisant partie du groupe des POP et présentent pour l'année 2000 un premier inventaire d'émissions. Parmi les 8 substances, figurent le dicofol et l'endosulfan utilisés essentiellement en tant que substances phytopharmaceutiques,

³⁶ Groupe de polluants semi-volatils, bioaccumulables, persistants (DT50_{air} ≥ 2 jours) et toxiques parmi lesquels figurent les PPP organochlorés. Ce sont des polluants susceptibles d'être transportés dans l'atmosphère au-delà des frontières sur de longues distances et de se déposer loin du lieu d'émission.

³⁷ Berdowski, J. J. M., J. Baas, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, et P. Y. J. Zandveld. 1997. « The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. » UBA/TNO Forschungsbericht 104 02 672/03.

aujourd'hui interdites. Les auteurs ont utilisé les facteurs d'émission proposés par EEA pour estimer les émissions dans l'air de ces deux substances.

A proximité des serres

Anon., 1996 cité par Mensink & Linders, 1998 : émission autour des serres, P_v dépendant, techniques d'application LVM/fogging/other (9 valeurs)

Références	
-	Anonymus. 1996. « Commissie van Deskundigen Emissie-evaluatie MJP-G. » [Multi-Year Crop Protection Plan emission evaluation 1995, background document]. Ministerie LNV/IKC-L.
-	Mensink, B.J.W.G., et J. B. H. J. Linders. 1998. « Airborne pesticide concentrations near greenhouses ». Report 679102040. Bilthoven: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
Autres références présentant des FE citées	
-	FOCUS. 2008. « Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment. » Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2 June 2008.
-	Linden, A. M. A. van der, J. G. Groenwold, R. Kruijne, R. Luttik, et R. C. M. Merkelbach. 2008. « Dutch Environmental Indicator for Plant Protection Products, Version 2: Input, Calculation and Aggregation Procedures ». Report 607600002/2008. RIVM. http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607600002.pdf .

Mensink & Linders (1998) restituent dans leur rapport des facteurs d'émission pour les substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques utilisés en serre et émis aux abords extérieurs. Ceux-ci ont été établis par un panel d'experts lors de l'évaluation des résultats du plan pluriannuel de protection des cultures hollandais (Anon. 1996³⁸) (**estimation de FE à dire d'experts ?**). Neuf valeurs sont proposées, basées sur la pression de vapeur (**à quelle température ?**) de la substance active appliquée et la technique d'application utilisée (*Low Volume Misting (LVM)/fogging* ou autres) générant des tailles de gouttelettes différentes³⁹ (voir Tableau 12). D'après les auteurs du rapport, les applications par LVM ou *fogging* seraient utilisées à 33% contre 66% pour les autres. Il est aussi fait part des incertitudes soulevées par le panel d'experts dues à la rareté des facteurs d'émission déterminés empiriquement, au manque de données sur les émissions des produits de transformation et à la grande variabilité des conditions météorologiques.

Pression de vapeur, mPa	Technique d'application	Facteur d'émission (ratio)
> 10 ^a	Toutes	0,40
1 - 10 ^b	LVM/fogging	0,35
	Autres	0,30
0,1 - 1 ^c	LVM/fogging	0,25
	Autres	0,10
0,01 - 0,1 ^d	LVM/fogging	0,15
	Autres	0,05
< 0,01 ^e	LVM/fogging	0,05
	Autres	0,01

Tableau 12 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon Anon (1996), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application (brumisation, bas volume)

³⁸ Rapport en hollandais non trouvé.

³⁹ Dans le rapport, il est fait référence à trois techniques de pulvérisation générant différentes tailles de gouttelettes : 20 µm pour le *low volume misting* (LVM), 50 µm pour le *low volume fogging* et 150 µm pour le *high volume fogging*. Il n'est cependant pas précisé la technique d'application entendue derrière le terme « *fogging* » ni celles comprises derrière la catégorie « autres ».

a : fortement volatil (TNO) ; modérément à fortement volatil (RIVM)⁴⁰
b : volatil (TNO) ; légèrement volatil (RIVM)
c : modérément volatil (TNO) ; légèrement volatil (RIVM)
d : légèrement volatil (TNO) ; très légèrement volatil (RIVM)
e : très légèrement volatil (TNO) ; très légèrement volatil (RIVM)

Dans une partie consacrée à deux études hollandaises sur les émissions de pesticides depuis les serres, FOCUS (2008) présente également des quantités de SA appliquées émises dans l'air (en %) selon la pression de vapeur (**à quelle température ?**) et la technique d'application, différenciant les quantités émises à 4 temps différents en fonction de la période de ventilation (voir Tableau 13). Ces facteurs apparaissent toutefois assez proches de ceux présentés par Mensink & Linders (1998). Le mode de calcul de ces pourcentages n'est cependant pas clairement explicité (**données empiriques ? Estimation faite à partir de concentrations calculées avec le modèle *lee eddy model* (Baas & Huygen, 1992) ? Source : Heidema, 1992 ?**). L'EFSA (2012) souligne la faible robustesse des valeurs présentées par FOCUS (2008) pour les conditions sous serre, celles-ci étant basées sur un petit jeu de données et la représentativité des conditions étant mal renseignée.

Pression de vapeur, mPa	Technique d'application	P1	P2	P3	P4	Emission totale (en%)
> 10	ULV, LV, HV	17	13	5	4	39
0,01 - 10	ULV	19	2	1	1	23
	LV	2	2	2	3	9
	HV	1	2	2	3	8
< 0,01	ULV	3	1	< 1	-	< 5
	LV	< 1	-	< 1	-	< 1
	HV	-	-	-	-	-

Tableau 13 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, cités par FOCUS (2008), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application

Avec

P1 : première heure après l'application

P2 : seconde heure avant ventilation

P3 : période de ventilation (taux de 33% par heure, vitesse du vent à 4 m/s)

P4 : après la période de ventilation

ULV : *ultra low volume* (taille des gouttelettes < 20 µm)

LV : *low volume* (taille des gouttelettes ≈ 50 µm)

HV : *high volume* (taille des gouttelettes entre 200-500 µm)

Linden *et al.* (2008) propose également, pour le calcul des émissions à partir des serres par volatilisation dans l'air, des fractions de la dose émise selon la pression de vapeur (**à quelle température ?**) et la technique d'application (voir Tableau 14). Les valeurs données sont très proches de celles que présentent Mensink & Linders (1998), avec toutefois quelques menus changements dans les valeurs et une distinction des techniques d'application entre *high volume*, *fogger* et *low volume*. Aucune information n'est donnée sur la source de ces valeurs.

⁴⁰ TNO : Netherlands Organisation for Applied Scientific Research. RIVM : Netherlands National Institute for Public Health and the Environment.

Pression de vapeur, mPa	Facteur d'émission (ratio)		
	Technique d'application		
	<i>High volume</i>	<i>Fogger</i>	<i>Low volume</i>
≥ 10	0,4	0,4	0,4
≥ 1- < 10	0,3	0,35	0,35
≥ 0,1- < 1	0,1	0,25	0,25
≥ 0,01- < 0,1	0,05	0,05	0,15
< 0,01	0,01	0,01	0,15

Tableau 14 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon Linden *et al.* (2008), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application

3.1.1a.2 Fractions émises dans l'air utilisées dans les inventaires de cycle de vie des ACV

Décrite par les deux normes ISO 14040 et 14044, l'analyse de cycle de vie (ACV) traite « *les aspects environnementaux et les impacts environnementaux potentiels (par exemple l'utilisation des ressources et les conséquences environnementales des émissions) tout au long du cycle de vie d'un produit, de l'acquisition des matières premières à sa production, son utilisation, son traitement en fin de vie, son recyclage et sa mise au rebut (à savoir, du berceau à la tombe)* »⁴¹. L'ACV est une procédure en 4 étapes consistant en (1) la définition des objectifs et du champ de l'étude, (2) l'inventaire, (3) l'évaluation de l'impact et (4) l'interprétation des résultats. La phase *inventaire du cycle de vie* (phase ICV), deuxième phase de l'ACV, est un inventaire quantitatif de tous les flux entrants et sortants du système étudié sur tout son cycle de vie. Ces données d'inventaire seront ensuite converties en impacts, exprimés par unité fonctionnelle, unité représentative du service rendu ou de la fonction étudiée. L'estimation des émissions de produits phytopharmaceutiques au champ doit généralement être comprise dans l'inventaire des systèmes agricoles et alimentaires. Or, cette estimation était jusqu'à il y a peu rarement prise en compte par les chercheurs et les praticiens de l'ACV du fait notamment du manque d'outils opérationnels pour estimer ces émissions.

L'estimation des émissions de PPP, si elle avait lieu, était faite le plus souvent et l'est encore dans certaines études ACV à partir de facteurs d'émission constants ne tenant compte ni des pratiques (hormis de la dose appliquée), ni des conditions pédologiques et climatiques (voir Tableau 15). C'est encore aujourd'hui selon l'hypothèse d'une émission de 100% de la dose appliquée allant dans le sol que sont construites les principales bases de données ACV agro-alimentaires : AgriBalyse®, Ecoinvent, WFLD... (Koch & Salou, 2013 ; Nemecek *et al.*, 2015). Au final, ces différentes approches donnent une image totalement incohérente et incertaine de la question des émissions de pesticides au champ en ACV.

⁴¹ Termes de l'ISO 14040. Voir www.iso.org/.

Approche	Ecoinvent *42	Agribalyse	US LCI*	PestLCI 2.0**	USDA LCA Digital Commons*
% émis dans...					
Sol	100	100	-	-	100
Air	-	-	96	0,61	-
Eaux de surface	-	-	4	0,02	-
Eaux souterraines	-	-	-	0,62	-
Dégradation, assimilation par la plante, etc.	-	-	-	98,7	-

Tableau 15 : Distribution entre les compartiments environnementaux du 2,4-D appliqué sur maïs par unité selon 6 méthodes d'inventaire des émissions de PPP au champ (adapté de Rosenbaum *et al.*, 2015). Les valeurs présentées pour le modèle PestLCI correspondent à une simulation paramétrée aux caractéristiques de la molécule et du maïs alors que pour les autres approches il s'agit de constantes, indépendantes du sol, climat et pratique.

*facteurs d'émission constants / **fractions générées par le modèle PestLCI version 2

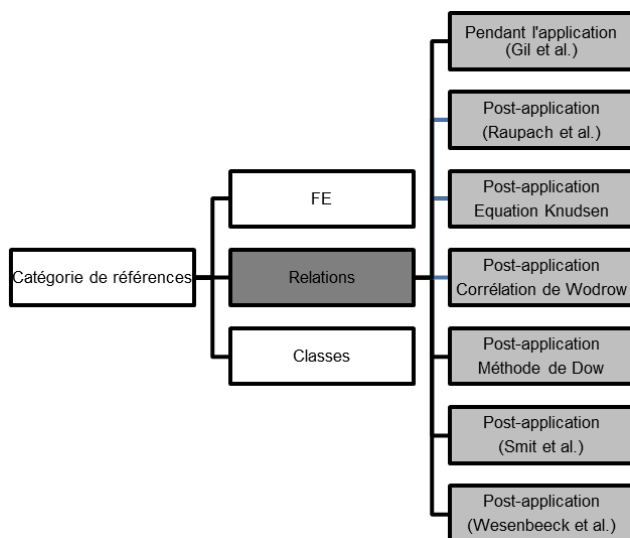
En 1997, Audsley et al. avaient déjà proposé un mode d'estimation des fractions de pesticides émises dans les différents compartiments de l'environnement dans le cas d'une application par pulvérisateur à rampe sur blé. En fonction de la molécule active, Audsley et al. (1997) proposaient des fractions de 85% dans le sol, 10% dans l'air, 0,5 à 1,9% dans les eaux de surface, 0,0 à 1,09 dans les eaux souterraines et 1,91 à 4,2 sous la forme de dégradation/assimilation par la plante.

Sur la base du double constat d'une incohérence entre les phases d'inventaire des émissions et de caractérisation des impacts et d'un manque d'outil opérationnel et validé pour estimer les émissions au champ, un groupe de travail international s'est constitué sous l'impulsion du Danish Technical University (DTU). Ce groupe de travail s'est réuni trois fois en trois ans (2013 à Glasgow, 2014 à Bâle et 2015 à Bordeaux). Les objectifs de cette initiative sont :

- **Etablir une délimitation claire entre les phases d'inventaire et de caractérisation des impacts (Rosenbaum *et al.* 2015)**
- **Produire des facteurs d'émission de PPP au champ pour un panel de scénarios de production agricole contrastés à partir d'une actualisation du modèle PestLCI, modèle présenté plus loin.**

⁴² Nemecek & Kägi, 2007.

3.1.1b Equations de corrélations empiriques pour le calcul d'émission



La sous-catégorie suivante présente des propositions d'équations de corrélations empiriques relevées dans la littérature pour le calcul d'émission pendant l'application et par volatilisation en post-application, depuis un sol, un couvert végétal ou une surface aquatique traité.

Relation empirique d'estimation de l'émission pendant l'application

Référence

- Gil, Y., C. Sinfort, Y. Brunet, V. Polveche, et B. Bonicelli. 2007. « Atmospheric Loss of Pesticides above an Artificial Vineyard during Air-Assisted Spraying ». *Atmospheric Environment* 41 (14): 2945-57. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.019.

Une étude a porté sur le développement d'une relation empirique entre le flux d'émission vers l'atmosphère (dans un plan horizontal à 2.5 m de haut au-dessus d'une parcelle) et les facteurs pertinents gouvernant ce flux (Gil et al., 2007). Cette relation a été établie dans le cas d'une vigne à partir d'études à l'aide de traceurs. Les facteurs ayant le plus d'effet identifiés sont : le diamètre médian des gouttes, la vitesse du vent, la température de l'air, les conditions de stabilité et l'humidité relative ($R^2=0.84$).

$$\%flux = 1.197u - 0.364T_{air} + 1.842 VMD + 0.059 \frac{L}{z} - 0.024RH - 0.001WD + 14.182$$

Équation 4 : Estimation empirique des émissions lors de l'application dans le cas de la vigne (Gil et al., 2007)

Avec

u : vitesse du vent

T_{air} : température de l'air

L : Longueur de Monin-Obukhov

RH : humidité relative

WD : direction du vent

Equation selon une décroissance exponentielle

Référence

- Raupach, M. R.; Briggs, P. R.; Ahmad, N.; Edge, V. E. Endosulfan Transport II : Modelling Airborne Dispersal and Deposition by Spray and Vapour. *Journal of Environmental Quality* 2001, 30 (3), 729-740.

Pour décrire dans leur modèle l'émission d'endosulfan par volatilisation, Raupach et al. (2001) on introduit une décroissance exponentielle de la volatilisation selon l'équation suivante :

$$Q = Q_{max} \exp\left(-\frac{t}{T}\right)$$

Équation 5 : Décroissance exponentielle de la volatilisation (Raupach et al., 2001)

Avec Q_{max} le maximum de volatilisation, t le temps depuis l'application et T une durée caractéristique de volatilisation. Dans leur modèle, les auteurs ont paramétré Q_{max} à partir de la dose appliquée et de la perte totale cumulée par volatilisation prévisible.

Equation Knudsen (Tinsley, 1979) : volatilisation (depuis plante traitée), flux instantanés

Référence

- Tinsley, I. J. 1979. « Chapter 4: Evaporation ». In Chemical Concepts in Pollutant Behavior. New York: Wiley.

Telle que présentée par Woodrow *et al.* (1997) et Ramaprasad *et al.* (2004), l'équation de Knudsen, développé par Tinsley en 1979, décrit l'effusion moléculaire à partir d'une substance pure et comprend uniquement les interactions intermoléculaires dans la substance. Elle suppose que la volatilisation se produit à partir d'une surface non adsorbante (seule la pression de vapeur de la substance active est un facteur déterminant) (Woodrow *et al.*, 1997), telle que la surface foliaire dans la période juste après application (**durée non précisée**). L'équation de Knudsen est la suivante :

$$Q = \beta P_v \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}$$

Équation 6 : Equation Knudsen (Tinsley, 1979)

Avec

β : coefficient d'évaporation ($1,98 \cdot 10^{-5}$; sans unité) (égal à 1 dans le cas d'une évaporation dans un vide, déterminé empiriquement)

Q : flux ($\text{kg/m}^2/\text{s}$)

P_v : pression de vapeur (Pa)

M : masse molaire (kg/mol)

R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol/K}$)

T : température (K)

Utilisations de l'équation Knudsen

Woodrow *et al.*, 1997 : corrélation entre flux mesurés et flux calculés en fonction de la P_v

Référence

- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et L. W. Baker. 1997. « Correlation Techniques for Estimating Pesticide Volatilization Flux and Downwind Concentrations. » *Environmental Science & Technology* 31 (2): 523-29. doi:10.1021/es960357w.

Dans le cas de la volatilisation à partir des plantes traitées, Woodrow *et al.* (1997) observent une très bonne corrélation entre les flux mesurés à 20-30 °C pour des résidus appliqués sur des surfaces non-interactives (plante, verre, plastique) et la pression de vapeur de 12 composés chimiques (dont les substances actives phytopharmaceutiques suivantes : tridiphane*⁴³, trifluraline*, pendimethaline, 2,4-D (isooctyl), diazinon*, toxaphène*, dieldrine*, p,p'-DDT*), corroborant l'hypothèse d'une inactivité des plantes juste après l'application (**durée non précisée**) (la volatilisation étant alors seulement gouvernée par la pression de vapeur). L'observation d'une concordance des flux mesurés avec les flux calculés par l'équation Knudsen permet aux auteurs de soutenir cette hypothèse.

⁴³ * : substances aujourd'hui interdites en France.

Ramaprasad *et al.*, 2004 : comparaison avec la méthode de calcul de flux choisie

Référence

- Ramaprasad, J., M. Y. Tsai, K. Elgethun, V. R. Hebert, A. Felsot, M. G. Yost, et R. A. Fenske. 2004. « The Washington Aerial Spray Drift Study: Assessment of off-Target Organophosphorus Insecticide Atmospheric Movement by Plant Surface Volatilization. » *Atmospheric Environment* 38 (33): 5703-13.
doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.035.

Dans le cadre de l'étude de Ramaprasad *et al.* (2004) sur la dispersion atmosphérique du méthamidophos après volatilisation en post-application à partir des plantes traitées, les flux de masse volatilisée estimés à partir des facteurs d'émission d'EPA (1994) ont été comparés aux flux calculés à partir de l'équation Knudsen (Tinsley, 1979) et de la corrélation de Woodrow *et al.* (1997) établie pour un couvert végétal traité et se sont avérés bien inférieurs aux estimations de l'équation Knudsen (d'un facteur 15) et de la corrélation de Woodrow (d'un facteur 20). Les deux dernières méthodes d'estimation des flux diffèrent de la première par le fait que la volatilité est déterminée seulement par les interactions intermoléculaires du matériel appliqué comme la pression de vapeur, indépendamment de la dose appliquée.

Méthode de corrélation de Woodrow *et al.* (1997) : volatilisation (depuis sol, plante, eau traités), P_v dépendant pondérée, application en surface/incorporation dans le sol, flux instantanés

Référence

- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et L. W. Baker. 1997. « Correlation Techniques for Estimating Pesticide Volatilization Flux and Downwind Concentrations. » *Environmental Science & Technology* 31 (2): 523-29.
doi:10.1021/es960357w.

Woodrow *et al.* (1997) ont établi des corrélations entre des données publiées de flux de volatilisation de composés actifs contenus dans des produits phytopharmaceutiques ou d'autres produits organiques avec leur pression de vapeur pondérée par les propriétés physico-chimiques du support traité (sol, couvert végétal ou surface aquatique). L'objectif de ce travail était d'alimenter, avec les valeurs de flux estimées à partir de ces corrélations, un modèle de dispersion SCREEN-2 de EPA pour calculer les concentrations sous le vent à proximité des zones traitées en post-application. Pour établir ces corrélations, les auteurs se sont basés sur des données de flux mesurés en laboratoire ou au champ à partir de différentes matrices (sol, plante, eau) dans les premières heures suivant l'application (entre 12 et 24 h), « situation de pire cas » pour la volatilisation. Trois corrélations sont proposées pour les résidus de PPP se trouvant sur le sol (incluant le cas particulier de l'incorporation dans le sol), sur le couvert végétal et dissouts dans l'eau et sont décrites dans le tableau suivant.

Matrice	Corrélation	n	R ²
Pour un sol traité	$\ln(\text{flux}) = 28,355 + 1,6158 \times \ln \frac{P_v}{K_{oc} \times S_w}$	15	0,988
En introduisant la dose d'application	$\ln(\text{flux}) = 19,35 + 1,0533 \times \ln \frac{P_v \times \text{dose}}{K_{oc} \times S_w}$	≈ 15	0,93
Pour les applications par incorporation dans le sol	$\ln(\text{flux}) = \beta + \alpha \ln \frac{P_v \times \text{dose}}{K_{oc} \times S_w \times d}$ (α et β non renseignés)	NR	NR
Pour un couvert végétal traité	$\ln(\text{flux}) = 11,779 + 0,85543 \times \ln P_v$	12	0,989
Pour une surface aquatique traitée	$\ln(\text{flux}) = 13,643 + 0,86870 \times \ln \frac{P_v}{S_w}$	12	0,970
Avec d : profondeur d'incorporation (cm) dose : dose d'application (kg/ha) flux : flux de volatilisation dans les 24h suivant l'application (µg/m²/h) K _{oc} : coefficient d'adsorption dans le sol (mL/g) NR : non renseigné P _v : pression de vapeur (Pa) S _w : solubilité dans l'eau (mg/L)			

Tableau 16 : Corrélations de Woodrow et al. (1997)

Utilisations des corrélations de Woodrow et al. (1997)

Ramaprasad et al., 2004 : comparaison avec la méthode de calcul de flux choisie

<u>Référence</u>
- Ramaprasad, J., M. Y. Tsai, K. Elgethun, V. R. Hebert, A. Felsot, M. G. Yost, et R. A. Fenske. « The Washington Aerial Spray Drift Study: Assessment of off-Target Organophosphorus Insecticide Atmospheric Movement by Plant Surface Volatilization. » <i>Atmospheric Environment</i> 38, n° 33 (2004): 5703-13. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.035.

Voir utilisations de l'équation Knudsen

Outil Sph'Air, 2005 : utilisation potentielle dans le calcul de la volatilisation en post-application depuis le sol et le couvert végétal dans l'outil Sph'Air

<u>Référence</u>
- Gouzy, A., et R. Farret. 2005. « Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation. » Synthèse du comité de pilotage No. N°INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo. INERIS.

Lors du développement de cet outil, les flux de volatilisation depuis le sol calculés par le modèle BAM (décrit dans la partie consacrée aux modèles mécanistes) ont été comparés à ceux estimés avec le modèle régressif de Woodrow. Aussi, il a été observé une cohérence des valeurs de flux (en kg/ha/jour) pour les valeurs intermédiaires de flux (entre 10⁻⁵ et 10⁻²), qui est moindre pour les valeurs faibles et les valeurs fortes. Ceci s'explique en partie par le fait que le modèle BAM utilise le K_H alors que le modèle de Woodrow utilise la pression de vapeur saturante et la solubilité, « recalculant » en somme un K_H différent de celui référencé dans la base de données

utilisée par Sph'Air. Le modèle BAM, prenant en compte, à la différence du modèle de Woodrow, la DT50 dans le sol ainsi que la profondeur d'incorporation, a été au final privilégié pour la volatilisation depuis le sol. Le modèle de Woodrow pour estimer le potentiel de volatilisation des substances actives en post-application à partir de la plante a toutefois été retenu en l'absence de modèles plus précis opérationnels.

Wolters, Kromer *et al.*, 2002 ; Wolters, 2003: pour comparaison aux flux mesurés

Références

- Wolters, A., T. Kromer, V. Linnemann, H. Ophoff, A. Stork, et H. Vereecken. 2002. « Volatilization of [14C]fluoranthene and [14C]diflufenican after Soil Surface Application under Field-like Conditions: Measurement and Comparison with Different Model Approaches. » *Agronomie* 22 (4): 337-50. doi:10.1051/agro:2002016.
- Wolters, A. 2003. « Pesticide Volatilization from Soil and Plant Surfaces: Measurements at Different Scales versus Model Predictions ». Schwalmtal (Nordrhein-Westfalen): Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Wolters, Kromer *et al.* (2002) ont mesuré, dans des conditions « proches du champ » (soufflerie en verre), les émissions par volatilisation de deux composés chimiques marqués au ¹⁴C, le fluoranthène et le diflufénican. Le fluoranthène est un HAP sélectionné comme composé modèle du fait de sa portée écotoxicologique, de sa dégradabilité modérée et de son potentiel de volatilisation variant selon les supports, tandis que le diflufénican est un herbicide largement utilisé, facilement adsorbé dans le sol. Les auteurs ont comparé ces mesures aux prédictions des méthodes d'estimation de Woodrow *et al.* (1997) et de Smit *et al.* (1997) décrite plus loin ainsi qu'à celles du modèle BAM (décrites plus loin). De la comparaison faite avec les prédictions des deux premières méthodes d'estimation (Woodrow et Smit), les auteurs ont observés des résultats similaires, reflet d'hypothèses et d'équations proches. Avec la corrélation utilisant le ratio $P_v/(K_{oc} \times S_w)$, les simulations de la volatilisation du fluoranthène sont en accord avec les résultats expérimentaux (elles le sont moins si la dose d'application est introduite dans la corrélation). La volatilisation du diflufénican est quant à elle surestimée par rapport à la volatilisation mesurée. **Les auteurs concluent à la nécessité de disposer d'un modèle combinant l'influence des propriétés physico-chimiques des composés chimiques avec une description précise des mécanismes d'émission en relation avec le contexte pédoclimatique.**

Wesenbeeck *et al.*, 2008 : utilisation du jeu de données pour proposition d'une nouvelle équation de régression pour estimer le flux instantané depuis la plante

Référence

- Wesenbeeck, I. van, J. Driver, et J. Ross. 2008. « Relationship Between the Evaporation Rate and Vapor Pressure of Moderately and Highly Volatile Chemicals ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80 (4): 315-18. doi:10.1007/s00128-008-9380-2.

Par l'examen des relations entre le taux d'évaporation et la pression de vapeur de trois jeux de données (Guth *et al.*, 2004 ; Woodrow *et al.* 1997 et 2001, données pour les composés sélectionnés pour lesquels les données de l'évaporomètre ASTM existent), les auteurs proposent une nouvelle équation de régression détaillée plus loin, équation reprise pour simuler la volatilisation depuis la plante dans la version 2 du modèle PestLCI utilisé en ACV.

Méthode Dow présentée par Jansma & Linders (1995) : volatilisation (depuis sol nu, plante), application en surface, flux instantanés

Références

- Jansma, J. W., et J. B. H. J. Linders. 1995. « Volatilization of pesticides from soil and plants after spraying. » Report n° 679102030. Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental protection.
- Swann, R. L., P. J. McCall, et S. M. Unger. 1982. « Volatility of pesticides from soil surfaces - Chapter 16 ». In *Handbook of chemical property estimation methods*, édité par W. J. Layman, W. F. Reehl, et D. H. Rosenblatt, 25-27.

Jansma & Linders (1995) présentent la méthode Dow afin d'insérer la volatilisation depuis le sol ou la plante dans le modèle USES⁴⁴ (*Uniform System for the Evaluation of Substances*), - modèle développé en 1994 au RIVM (Pays-Bas) pour une estimation générale rapide des risques environnementaux liés à l'utilisation d'un large panel de substances et notamment de produits phytopharmaceutiques.

Depuis le sol

La méthode Dow (Dow Chemical USA) repose sur l'expression d'un taux empirique développé par Swann *et al.* en 1982. Cette méthode est applicable pour les applications en surface sur sol nu. Le taux de volatilisation est exprimé de la manière suivante :

$$K_v = \frac{Q \times P_v}{K_d \times S_w}$$

Équation 7 : Estimation du taux de volatilisation, selon la méthode Dow (Jansma & Linders, 1995), pour les applications en surface sur sol nu

Avec

K_d : coefficient d'adsorption sur la phase solide du sol (dm³/kg) (basé sur le contenu en matière organique, $K_d = 1,7 K_{oc}$)

K_v : taux de volatilisation (/j)

P_v : pression de vapeur saturante (Pa)

Q : coefficient égal à $5,6 \times 10^5$, déterminé empiriquement

S_w : solubilité (mg/L)

Swann *et al.* (1982) comparent le taux de volatilisation mesuré en laboratoire et le taux de volatilisation calculé par la méthode pour 9 substances actives (atrazine*, carbofuran*, chlorpyrifos*, chlorpyrifos⁴⁵, DDT*, dinosêbe*, diuron, lindane*, nitrapyrine*, trifluraline*). Cette méthode ne prend pas en compte l'humidité du sol, le type de sol, la température et la force du vent. Les auteurs ont trouvé un facteur de 1 à 5 entre les estimations de flux obtenues avec la méthode de Dow et les résultats obtenus en conditions de laboratoire pour l'ensemble des substances testées.

Depuis la plante

Une version adaptée de la méthode Dow est utilisée par Jansma & Linders (1995) pour calculer la volatilisation depuis la surface foliaire. Le taux de volatilisation est exprimé de la manière suivante :

$$K_v = \frac{Q \times P_v}{S_w}$$

Équation 8 : Estimation du taux de volatilisation, selon la méthode Dow (Jansma & Linders, 1995), pour les applications en surface sur couvert végétal

Avec

K_v : taux de volatilisation (/j)

⁴⁴ L'évaluation de l'exposition débute par une estimation des émissions dans l'eau, le sol et l'air à différents temps de vie des substances et permet de calculer des PEC (*Predicted Environmental Concentrations*).

⁴⁵ Seule substance active autorisée en France à ce jour (* : substances interdites en France).

P_v : pression de vapeur saturante (Pa)
 Q : coefficient égal à $5,6 \cdot 10^5$, déterminé empiriquement
 S_w : solubilité (mg/L)

Utilisation de la méthode Dow

Glotfelty et al., 1989 (cité par Bedos, 2000c) : comparaison entre les flux mesurés au champ et les flux calculés avec la méthode Dow

Référence

- Glotfelty, D. E., M. M. Leech, J. Jersey, et A. W. Taylor. 1989. « Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37 (2): 546-51. doi:10.1021/jf00086a059.

Glotfelty *et al.* (1989) comparent les flux de volatilisation mesurés au champ par méthodes aérodynamiques pour l'atrazine, la simazine, le toxaphène et l'alachlor (substances actives phytopharmaceutiques moins volatiles ou plus polaires que ceux étudiés par Swann) appliqués à la surface du sol et ceux obtenus avec la méthode Dow. Ils la trouvent valable dans un facteur 5 pour l'alachlor, l'atrazine et la simazine. Après modification de la valeur de Q , ils ont appliqué cette relation à d'autres données, et ont alors trouvé un accord à un facteur de l'ordre de 10, pour des PPP dont la pression de vapeur diffère d'un facteur 10^4 . Ils en concluent que la relation peut être utilisée dans la limite de son domaine de validité : elle permet d'obtenir une *première estimation* du flux, ne prenant pas en compte une évolution des flux dans le temps.

Smit et al. (1997) : comparaison des valeurs calculées entre la méthode Smit et al. (1997) et la méthode Dow

Référence

- Smit, A. A. M. F. R., F. van den Berg, et M. Leistra. 1997. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Fallow Soil ». Environmental Planning Bureau Series 2. Wageningen: DLO Winand Staring Centre.

Les flux cumulés sur une période de volatilisation post-application de 21 jours estimés par la méthode de Smit *et al.* (1997) ont été comparés aux valeurs de volatilisation calculées par la méthode Dow pour une même période de 21 jours. Celles-ci se sont révélées être systématiquement plus élevées que celles issues de la méthode Smit, particulièrement dans le cas où le produit « solubilité x coefficient d'adsorption » approche du zéro.

Méthode d'estimation des flux cumulés de Smit et al. (1997, 1998) : volatilisation (depuis sol, plante), application en surface, flux cumulés

Références

- Smit, A. A. M. F. R., F. van den Berg, et M. Leistra. 1997. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Fallow Soil ». Environmental Planning Bureau Series 2. Wageningen: DLO Winand Staring Centre.
- Smit, A. A. M. F. R., M. Leistra, et F. van den Berg. 1998. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Plants ». 1387-4292. Environmental Planning Bureau Series 4. Wageningen: DLO Winand Staring Centre.

Depuis le sol : volatilisation, application en surface

Smit *et al.* (1997) proposent une méthode pour estimer la volatilisation cumulée à partir du sol en fonction des propriétés physico-chimiques de la substance active contenue dans le produit phytopharmaceutique (pression de vapeur (mPa), sa solubilité dans

l'eau (mg/L) et son coefficient de sorption⁴⁶ (dm³/kg)) et des paramètres environnementaux (teneur en matière organique du sol (%), densité apparente sèche (kg/m³), température ambiante (°C), humidité du sol (%)) jugés les plus pertinents. Le développement de cette méthode d'estimation était destinée à répondre à une demande d'information sur le taux et l'étendue des émissions dans l'environnement des 352 produits phytopharmaceutiques alors communément utilisés aux Pays-Bas et sur leur devenir. Les auteurs ont établi une relation de corrélation entre la volatilisation cumulée de substances actives à partir de sols traités issue de la littérature (20 publications, [1978-1995], listées dans le Tableau 38) et les fractions gazeuses calculées de ces substances dans la couche supérieure du sol. Ils en dérivent des équations de régression « prêtes à l'emploi » pour des conditions au champ et en serre.

Seules sont considérées les applications en surface, sans incorporation dans le sol, faites sur une terre en jachère sans litière. Les applications de granules et de produits encapsulés, et le départ de produits vers l'atmosphère par érosion éolienne ne sont pas pris en compte.

Les conditions pédologiques et environnementales choisies pour les applications au champ et en serre sont les suivantes :

- Densité apparente sèche de la couche supérieure du sol : 1400 kg/m³,
- Teneur en matière organique du sol supérieur : 4,7%
- Humidité volumique du sol supérieur : 10%
- Température ambiante : 20 °C

Différentes équations de régression sont proposées en fonction du lieu d'application (champ/serre) et de l'humidité du sol :

- Relation empirique applicable pour des applications au champ en conditions réelles normales à humides, sur une période de 21 jours suivant l'application⁴⁷ (n = 22 ; r² = 0,76)

$$CV_{\text{normal-moist}} = 71,9 + 11,66 \log[100FP_{\text{gas}}]$$

Équation 9 : Estimation des flux cumulés, selon Smit *et al.* (1997), pour des applications au champ en conditions normales et humides

Avec

CV : volatilisation cumulée (% de la substance active appliquée)

FP_{gas} : fraction de la substance active phytopharmaceutique dans le sol en phase gazeuse (sans unité) – 6,33 10⁻⁹ < FP_{gas} ≤ 1⁴⁸

$$\text{avec } FP_{\text{gas}} = \frac{\theta_{\text{gas}}}{\theta_{\text{gas}} + \theta_{\text{liquid}} \times K_{\text{lg}} + \rho_{\text{soil}} \times K_{\text{lg}} \times K_{\text{sl}}}$$

Avec

θ_{gas} : fraction volumique de gaz dans le sol (m³ gaz/m³ sol)

θ_{liquid} : fraction volumique d'humidité dans le sol (m³ liquide/m³ sol)

⁴⁶ la sorption comporte l'adsorption ainsi que le transport du composé jusqu'à la surface adsorbante

⁴⁷ Relation établie à partir de 11 expériences réalisées au champ sur 12 composés actifs différents.

⁴⁸ Pour FP_{gas} ≤ 6,33 10⁻⁹, CV = 0.

Q_{sol} : densité apparente sèche du sol (kg solide/m³ sol)
 K_{lg} : coefficient de partage liquide-gaz ((kg/m³ liquide)/(kg/m³ gaz)
 K_{sl} : coefficient de partage solide-liquide ((kg/kg solide)/(kg/m³ liquide)

- Relation empirique applicable pour des applications au champ en conditions réelles sèches, sur une période de 21 jours suivant l'application⁴⁹ (n = 7 ; r² = 0,89)

$$CV_{\text{dry}} = 42,3 + 9,0 \log[100FP_{\text{gas}}]$$

Équation 10 : Estimation des flux cumulés, selon Smit *et al.* (1997), pour des applications au champ en conditions sèches

Avec
 $0,2 \cdot 10^{-6} < FP_{\text{gas}} \leq 1$

- Relation empirique applicable pour des applications en serre, sur une période de 21 jours suivant l'application⁵⁰ (n = 35 ; r² = 0,55)

$$CV = 51,1 + 7,2 \log[100FP_{\text{gas}}]$$

Équation 11 : Estimation des flux cumulés, selon Smit *et al.* (1997), pour des applications sur sol en serre

Avec
 $0,8 \cdot 10^{-9} < FP_{\text{gas}} \leq 1$

La comparaison de la méthode d'estimation ici proposée avec la méthode Dow évoquée ci-dessus permet aux auteurs de conclure que le couplage de la volatilisation cumulée à la fraction gazeuse dans le sol du produit appliqué permet de prendre en compte des paramètres environnementaux importants comme l'humidité et la composition du sol. Les valeurs obtenues avec cette méthode sont, selon eux, « réalistes » par rapport aux valeurs mesurées tirées de la littérature.

Depuis la plante : volatilisation, application en surface

Smit *et al.* (1998) proposent à la suite une méthode pour estimer la volatilisation cumulée à partir de la plante en fonction de la pression de vapeur de la substance active contenue dans le PPP appliqué et de la température ambiante. Cette méthode d'estimation est également destinée aux produits approuvés pour la protection des cultures aux Pays-Bas. Les auteurs ont établi une relation de corrélation entre la volatilisation cumulée de substances actives à partir des plantes traitées issues de la littérature (14 publications, [1977-1996], listées dans le Tableau 38) et la pression de vapeur de ces substances.

Différentes équations de régression sont proposées pour une durée de volatilisation post-application non plus de 21 jours mais de 7 jours, suite à l'observation d'une forte baisse du taux de volatilisation de la plupart des substances actives quelques jours après l'application, et pour une température ambiante de 20 °C.

⁴⁹ Relation établie à partir de 2 expériences réalisées au champ sur 7 composés actifs différents.

⁵⁰ Relation établie à partir de 6 expériences dont 2 réalisées en laboratoire sur 11 composés actifs différents.

- Relation empirique établie en fonction de la pression de vapeur pour une durée de volatilisation post-application de 7 jours⁵¹ ($n = 24$, $r^2 = 0,77$)

$$\log CV = 1,528 + 0,466 \log P_v - \text{pour } P_v \leq 10,3 \text{ mPa}$$

Équation 12 : Estimation des flux cumulés, selon Smit *et al.* (1998), pour des applications en surface au champ sur couvert végétal

Avec

CV : volatilisation cumulée (% de la substance active appliquée)

P_v : pression de vapeur (mPa)

Cette relation sera utilisée préférentiellement pour le calcul de la volatilisation cumulée. Pour les substances actives présentant une P_v supérieure à 10,3 mPa, la volatilisation cumulée atteindra à l'issue des 7 jours après l'application les 100% du dosage. Une moins bonne corrélation a été observée entre la volatilisation et la pression de vapeur divisée par le coefficient de partage octanol-eau K_{ow} .

Du fait de données peu abondantes sur la volatilisation des substances actives phytopharmaceutiques depuis la plante, pour un petit éventail de composés et de cultures, aucune bonne estimation ne peut être faite pour les cultures prises individuellement, hormis pour la combinaison {légumes, pommes de terre et betteraves à sucre} (Équation 11). Les auteurs rappellent que la forme et la couche de cire des cultures sont pourtant connues comme des caractéristiques influant sur le processus de volatilisation.

- Relation empirique établie pour les cultures de légumes, pommes de terre et betteraves à sucre en fonction de la pression de vapeur, pour une durée de volatilisation post-application de 7 jours ($n = 9$; $r^2 = 0,85$)

$$\log CV = 1,538 + 0,530 \log P_v - \text{pour } P_v \leq 7,4 \text{ mPa}$$

Équation 13 : Estimation des flux cumulés, selon Smit *et al.* (1998), pour des applications de surface sur légumes, pommes de terre, betteraves à sucre

Avec

CV : volatilisation cumulée (% de la substance active appliquée)

P_v : pression de vapeur (mPa)

Utilisation de la méthode d'estimation des flux cumulés de Smit et al. (1997)

Smidt *et al.*, 2000 : pour modification de l'estimation des flux cumulés pour des applications en surface au champ sur couvert végétal

Référence

- Smidt, R. A., A. A. M. F. R. Smit, F. van den Berg, J. Denneboom, J. C. van de Zande, H. J. Holterman, et J. F. M. Huijsmans. 2000. « Beschrijving van de emissie van bestrijdingsmiddelen naar de lucht bij bespuiting van bodem of gewas in ISBEST 3.0. » Rapport 207. Wageningen, The Netherlands: Alterra.

L'équation de régression de Smit *et al.* (1998) établie pour la volatilisation depuis la plante (Équation 10) sera modifiée/remplacée dans Smidt *et al.* (2000) par l'équation de régression suivante :

$$\log CV = 1,661 + 0,316 \log P_v$$

⁵¹ Relation établie à partir d'expériences faites au champ et en chambre climatique pour tout type de cultures confondu de mesures directes de volatilisation sur les composés actifs suivants : mévinphos, lindane, **deltamethrine**, **chlorothalonil**, parathion, **2,4-D**, **fenpropimorphe**, parathion-méthyl, **isoproturon**, dieldrine, heptachlore, toxaphène, DDT (en gras : composés autorisés à ce jour).

Équation 14 : Estimation des flux cumulés, selon Smidt *et al.* (2000), pour des applications de surface sur couvert végétal

Avec

CV : volatilisation cumulée (% de la quantité de substance active atteignant la culture)

P_v : pression de vapeur saturée (mPa), P_v ≤ 11,8 mPa

Linden *et al.*, 2008 : pour utilisation des méthodes d'estimation des flux cumulés depuis le sol (Smit *et al.*, 1997) et depuis le couvert végétal (Smidt *et al.*, 2000) dans la mise au point d'un indicateur environnemental

Référence

- Linden, A. M. A. van der, J. G. Groenwold, R. Kruijne, R. Luttik, et R. C. M. Merkelbach. 2008. « Dutch Environmental Indicator for Plant Protection Products, Version 2: Input, Calculation and Aggregation Procedures ». Report 607600002/2008. RIVM. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607600002.pdf>.

Autre référence citée...

- Sarigiannis, D. A., P. Kontoroupi, E. S. Solomou, S. Nikolaki, et A. J. Karabelas. 2013. « Inventory of Pesticide Emissions into the Air in Europe ». *Atmospheric Environment* 75: 6-14. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.003.

NMI est la désignation d'un indicateur environnemental hollandais pour les produits phytopharmaceutiques qui est présenté comme un pack logiciel mis au point pour le calcul de l'impact environnemental des PPP utilisés en agriculture (en plein champ ou sous serre) et dans le cadre duquel sont calculées les émissions de PPP vers l'atmosphère consécutives à l'émission pendant l'application, la volatilisation en post-application à partir du couvert végétal ou du sol ou encore les émissions ayant lieu à partir des serres. Les équations de régression proposées respectivement par Smit *et al.* (1997) (Équation 7) et par Smidt *et al.* (2000) (Équation 12) ont été retenues pour le calcul de la volatilisation en post-application respectivement depuis le sol et depuis le couvert végétal. Les auteurs estiment ensuite la quantité totale de substances volatilisées depuis la plante par le produit des flux cumulés avec la fraction interceptée par la plante et la quantité déposée sur la plante après déduction de la fraction émise pendant l'application. Ils procèdent de manière similaire pour estimer la quantité totale de substances volatilisées depuis le sol. Sarigiannis *et al.* (2013) ont par ailleurs repris ce mode de calcul de la quantité totale émise en post-application depuis la plante dans l'inventaire d'émissions réalisé à l'échelle européenne pour l'année 2000.

Equation de régression établie par Wesenbeeck *et al.* (2008) : volatilisation (depuis plante), application en surface, flux instantanés

Référence

- Wesenbeeck, I. van, J. Driver, et J. Ross. 2008. « Relationship Between the Evaporation Rate and Vapor Pressure of Moderately and Highly Volatile Chemicals ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80 (4): 315-18. doi:10.1007/s00128-008-9380-2.

Autres références citées

- American Society for Testing and Materials (ASTM). 1987. « Evaporation rates of volatile liquids by shell thin-film evaporimeter. Method #D 3539-87 ».
- Guth, J. A., F. J. Reischmann, R. Allen, D. Arnold, J. Hassink, C. R. Leake, M. W. Skidmore, et G. L. Reeves. 2004. « Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties ». *Chemosphere* 57 (8): 871-87. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.011.
- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et L. W. Baker. 1997. « Correlation Techniques for Estimating Pesticide Volatilization Flux and Downwind Concentrations. » *Environmental Science & Technology* 31 (2): 523-29. doi:10.1021/es960357w.
- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et C. Dary. 2001. « Predicting pesticide emissions and downwind concentrations using correlations with estimated vapor pressures ». *Journal of agricultural and food chemistry* 49 (8): 3841-46.

Wesenbeeck *et al.* (2008) ont établi une équation de régression linéaire reliant la pression de vapeur au taux de volatilisation pour des applications sur couvert végétal.

Pour ce faire, les auteurs se sont appuyés sur 3 jeux de données contenant 82 SA et co-formulants phytopharmaceutiques présentant des pressions de vapeur allant de 10^{-4} à $3 \cdot 10^4$ Pa. Les 3 jeux de données concernent :

- Les données de mesures de flux sur 24 h, rapportées par Guth *et al.* (2004), résultant de plus de 190 expériences menées selon un protocole établi par la Biologische Bundesanstalt für Land Forstwirtschaft (centre fédéral de recherche biologique pour l'agriculture et la foresterie) en conditions contrôlées (laboratoire et/ou serre) sur 80 composés phytopharmaceutiques différents ($8,7 \cdot 10^{-10} < P_v < 1,7 \cdot 10^{-2}$ Pa) pour des situations culturales (majoritairement du haricot, mais aussi du blé et du maïs, sol « standard » allemand) et pédologiques voire des conditions expérimentales variées ;
- Les données de mesures de flux, présentées par Woodrow *et al.* (1997, 2001), sur 12 composés actifs ($4,4 \cdot 10^{-5} < P_v < 2 \cdot 10^2$ Pa) à partir desquelles Woodrow *et al.* ont obtenu les corrélations pour les sols, les plantes et les surfaces aquatiques traités ;
- Les résultats issus de la méthode ASTM conduite sur des évaporomètres à film fin appliquée sur plus de 50 composés ($1 < P_v < 3 \cdot 10^4$ Pa à 25 °C) (ASTM, 1987).

En combinant ces 3 jeux de données, Wesenbeeck *et al.* (2008) ont développé l'équation de régression simple suivante ($r^2 = 0,98$) :

$$\ln(\text{flux}) = 12,2 + 0,933 \ln P_v$$

Équation 15 : équation de régression proposée par Wesenbeeck *et al.* (2008)

Avec

Flux en $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$

Utilisation de l'équation de regression de Wesenbeeck *et al.* (2008)

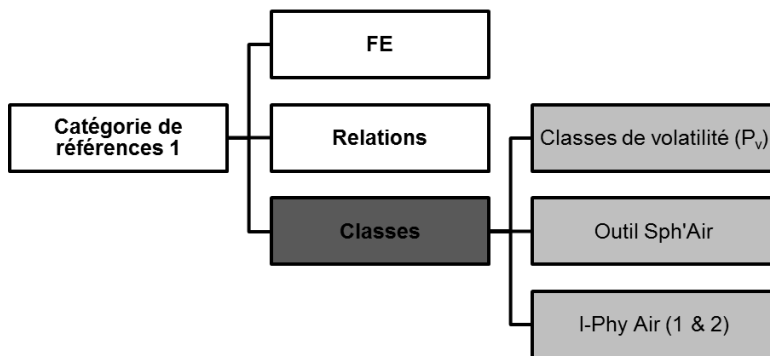
Dijkman *et al.*, 2012 : intégration dans la version 2 du modèle PestLCI

Référence

- Dijkman, T. J., M. Birkved, et M. Z. Hauschild. 2012. « PestLCI 2.0: a second generation model for estimating emissions of pesticides from arable land in LCA ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 17 (8): 973-86. doi:10.1007/s11367-012-0439-2.

Dijkman *et al.* (2012) intègrent l'équation de régression établie par Wesenbeeck *et al.* (2008) dans le modèle PestLCI 2.0 pour calculer la volatilisation en post-application depuis le couvert végétal. Le modèle PestLCI, décrit plus loin, a été développé pour estimer les fractions de substances actives phytopharmaceutiques émises dans les compartiments air, eaux de surface et eaux souterraines (via le sol) suite à leur application au champ, destinées à être utilisées en ACV dans la phase d'Inventaire de cycle de vie.

3.1.1c Classes d'émission



La sous-catégorie suivante est consacrée aux classes d'émission. Trois classes sont ici présentées. Cette partie donne un aperçu des paramètres sur lesquels peuvent être établis les critères de risques de pollution des produits phytopharmaceutiques vers l'atmosphère.

Classes de volatilité : P_v dépendant

Références

- EPPO, European and Mediterranean Plant Protection Organisation. 2003. « Environmental risk assessment scheme for plant protection products, Chapter 3: Air. » *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin* 33: 115-29.
- FOCUS. 2008. « Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment. » Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2 June 2008.
- Kördel, W., H. Klöppel, et M. Müller. 1999. « Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens zur Bewertung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in terrestrische Ökosysteme über den Luftpfad. » Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes FKZ: 360 03 017.
- Segawa, R., J. Levine, R. Neal, et M. Brattesani. 2014. « Community Air Monitoring for Pesticides. Part 1: Selecting Pesticides and a Community. » *Environmental Monitoring and Assessment* 186 (3): 1327-41. doi:10.1007/s10661-013-3507-6.
- Seiber, J. N., et J. E. Woodrow. 1983. « Methods for Studying Pesticide Atmospheric Dispersal and Fate at Treated Areas ». In *Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment*, 85:217-29. Springer New York. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-5462-1_16.

Comme cela est rappelé dans le rapport réalisé en 2008 par le groupe de travail FOCUS sur les produits phytopharmaceutiques dans l'air (groupe FOCUS Air), la pression de vapeur d'une substance active est un indicateur important du pouvoir volatil de cette substance⁵² et a déjà été utilisée dans ce sens pour établir des classes ; les équations de corrélations empiriques développées précédemment lient d'ailleurs pour une large part le taux de volatilisation d'une substance active à sa pression de vapeur. Cette grandeur physico-chimique obligatoirement renseignée par le notifiant lors de la demande d'homologation présente l'intérêt d'être connue.

Différentes classes de volatilité des composés sont relevées dans la littérature (3 classes : fortement, moyennement et faiblement ou non volatile [Tableau 17, Tableau 18, Tableau 19 : Seiber & Woodrow, 1983 ; Kördel *et al.*, 1999 ; EPPO, 2003 ; Segawa *et al.*, 2014] ; 5 classes : fortement, volatile, moyennement, légèrement, très légèrement). Les valeurs seuils établies et le niveau de volatilité attribué aux ordres de grandeur donnés diffèrent cependant selon les auteurs et peuvent également varier selon la surface d'application concernée (sol ou cultures) (EPPO, 2003). Dans le

⁵² Plus une substance a une pression de vapeur saturée élevée, plus elle est volatile.

schéma d'évaluation des risques à trois niveaux des dépôts de résidus volatilisés à moins de 1km de la source d'application présenté dans le rapport FOCUS de 2008, les pesticides présentant une volatilité supérieure ou égale à 10^{-5} Pa (cultures) et 10^{-4} Pa (sol) doivent faire l'objet d'une évaluation environnementale.

La pression de vapeur d'une substance active constitue aussi par certains auteurs (Lee *et al.*, 2002) le « meilleur » paramètre pour prédire certains risques toxicologiques (risques par inhalation). Cette grandeur présente toutefois pour reprendre les arguments de Gouzy & Farret (2005) comme inconvénients de ne pas rendre compte des processus d'émission réels, de ne pas apporter d'éléments quantitatifs du transfert et de créer, par l'usage d'une telle classification *a priori*, des « effets de bords ». Par ailleurs, une incertitude significative est attachée à la détermination de cette grandeur.

Volatilité des composés	Pression de vapeur (Pa) (T °C ?)	
	Seiber & Woodrow, 1983	Kördel <i>et al.</i> , 1999
Volatile	$> 10^{-1}$	$> 10^{-3}$
Moyennement volatile	$10^{-5} - 10^{-1}$	$10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$
Faiblement ou non volatile	$< 10^{-5}$	$< 10^{-6}$

Tableau 17 : Classes de pression de vapeur citées par FOCUS (2008)

Volatilité relative	Pression de vapeur (Pa) (à 20°C)	
	Pour le sol	Pour les plantes
Elevée	$> 10^{-1}$	$> 10^{-3}$
Moyenne	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Faible	$< 10^{-3}$	$< 10^{-5}$

Tableau 18 : 3 groupes de volatilité relative (EPPO, 2003)

Critère de volatilité			
Points	mmHg	Pa	Note
4	$> 10^{-2}$	$> 1,33$	Elevée
3	$10^{-6} - 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4} - 1,33$	Moyenne
2	$< 10^{-6}$	$< 1,33 \cdot 10^{-4}$	Faible
1	Volatilité inconnue		-

Tableau 19 : Attribution de notes selon la volatilité des composés actifs (d'après Segawa *et al.*, 2014)⁵³

Outil Sph'Air (2005) : volatilisation (depuis sol, plante)

Référence	
-	Gouzy, A., et R. Farret. 2005. « Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation. » Synthèse du comité de pilotage No. N°INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo. INERIS.

A la demande du MAAF avec le soutien du MEDDE⁵⁴, l'INERIS a développé un outil, nommé outil Sph'Air, de hiérarchisation des produits phytopharmaceutiques sur des

⁵³ Ces valeurs seuils sont présentées par Segawa *et al.* (2014) comme celles basées sur des fréquences historiques de détection des produits phytosanitaires dans l'air.

⁵⁴ Renommé en février 2016 MEEM.

critères de risque (toxicologie, source atmosphérique, temps de résidence, quantité) afin d'établir une liste de substances actives à rechercher en priorité dans l'air (aux niveaux national et/ou régional).

Les voies de transfert vers l'atmosphère décrites par cet outil sont :

- Le départ direct vers l'atmosphère pendant l'application,
- La volatilisation en post-application à partir du sol,
- La volatilisation en post-application à partir de la plante.

Le départ direct vers l'atmosphère de produits phytopharmaceutiques est supposé dans la construction de l'outil Sph'Air être corrélé à la quantité de produit qui, lors de l'application, n'atteint ni le feuillage ni le sol mais part vers l'atmosphère, et qui varie selon le procédé de traitement utilisé. L'estimation de cette composante du terme Source dans le compartiment atmosphérique s'est faite dans l'outil Sph'Air à dire d'experts par l'établissement d'une notation obtenue par le croisement de notes attribuées aux différents procédés de traitement avec leur fréquence d'usage selon la culture considérée auxquelles sont adjointes ensuite les données relatives à la quantité de substance utilisées et d'usage. Chacun des procédés de traitement est considéré selon le type de traitement⁵⁵, le matériel utilisé (jet, buses...), le type de culture⁵⁶ et le stade de développement de la végétation.

Dans le but d'un classement fiable et robuste des substances actives selon leur « potentiel » d'émission vers l'atmosphère (volatilisation post-application depuis le couvert végétal ou le sol), les différentes méthodes disponibles ont été identifiées. Les classes de volatilité, basées uniquement sur la pression de vapeur saturante, pour les raisons avancées ci-dessus, ont été rejetées. Le modèle BAM décrit dans la partie sur les modèles mécanistes et les corrélations de Woodrow *et al.* (1997) ont alors été les méthodes explorées. Une comparaison a été effectuée pour les flux depuis le sol calculés par le modèle BAM et par le modèle régressif de Woodrow (présentée plus haut).

Le modèle BAM a été retenu pour estimer le flux de volatilisation des substances actives en post-application à partir du sol permettant la prise en compte de la DT50 dans le sol ainsi qu'une profondeur d'incorporation, ce qui n'est pas le cas avec le modèle de Woodrow. Des études de sensibilité de différents paramètres (choix du taux d'évaporation E et de la teneur en eau θ ; $DT50_{sol}$, effet de l'incorporation) ont été effectuées. Le scénario d'application de référence suivant a été fixé : $\{E(mm/j)=0, \theta(m^3/m^3)=0,3\}$ pour une estimation des flux cumulés sur les 7 jours suivant l'application.

Le modèle de Woodrow est cependant utilisé pour estimer le flux de volatilisation des substances actives en post-application à partir de la plante (voir Tableau 16). Malgré le peu de données à partir desquelles les corrélations de Woodrow ont été déduites, ce modèle a été retenu du fait de sa disponibilité (seule méthode disponible relevée) et de sa simplicité d'usage.

⁵⁵ Pulvérisation de fongicides, herbicides, insecticides ; traitement de semences (substance incorporée).

⁵⁶ Cultures annuelles, pérennes basses, pérennes hautes, maraîchères ou horticoles.

Cet outil Sph'Air a été développé dans le but de permettre l'identification des substances constituant le « bruit de fond de la pollution par les pesticides dans la région agricole » et est utilisable de l'échelle départementale à l'échelle nationale, en passant par la région administrative. Il est en cours d'actualisation. Sa capacité d'adaptabilité pour une région présentant des pratiques agricoles atypiques à l'échelle de la France (exemples cités de la Camargue ou des DOM-TOM) sera alors évaluée.

I-Phy Air (Indicateur du risque de volatilisation des substances actives) : volatilisation, de BAM à Woodrow

Références	
-	Striabel, M. 2015. « La pollution de l'air par les produits phytopharmaceutiques : élaboration d'un guide de bonnes pratiques – Application au contexte alsacien ». Mémoire de fin d'études, Agrocampus Ouest CFR Angers.
-	Thiollet, M. 2003. « Construction des indicateurs viti-environnementaux de la méthode INDIGO. » Colmar: INRA.
-	van der Werf, H. M. G., et C. Zimmer. 1998. « Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue ». <i>Courrier de l'environnement de l'INRA</i> , n° 34 (juillet): 47-66.

L'indicateur « Phytosanitaires », I-Phy – développé à l'INRA Colmar au départ pour les grandes cultures par van der Werf & Zimmer (1998) et adapté ensuite à la viticulture par Thiollet (2003) – est un indicateur qui permet d'évaluer les risques de pollution et d'impact sur la santé humaine liés à l'utilisation des produits phytopharmaceutiques sur la parcelle. Les risques de transfert de PPP sont évalués sur trois compartiments environnementaux (eaux de surface, eaux souterraines et air) à partir de diverses variables d'entrée simples ou agrégées (28 variables au total). L'indicateur est établi à partir des notes des trois modules de risques environnementaux et de la dose d'application. A noter qu'une évaluation de la dérive sédimentaire y est aussi réalisée.

Dans le module *risque de contamination de l'air* de l'indicateur, est considéré le risque de volatilisation de la substance active. Quatre variables d'entrées sont prises en compte (voir Figure 7) :

- La volatilité de la substance active phytopharmaceutique avec un critère seuil (selon le \log_{10} de K_H),
- Son type d'application (application en surface sur la plante ou le sol, application par incorporation dans le sol),
- Sa persistance dans le sol (classes de persistance selon la $DT50_{sol}$),
- Sa toxicité pour l'homme (dose journalière admissible - DJA).

La définition de la première variable d'entrée s'appuie sur les travaux de Jury et notamment sur la valeur de K_H égale à $2,65 \cdot 10^{-5}$ prise comme valeur discriminante des catégories de volatilisation (substances présentant un $K_H >> 2,65 \cdot 10^{-5}$ très volatiles / substances présentant un $K_H << 2,65 \cdot 10^{-5}$ peu volatiles). La note attribuée à la volatilité dépendra du logarithme décimal de la constante de Henry K_H de la SA ($\log_{10} K_H$). Ainsi, il sera attribué une note favorable (F) aux substances présentant une valeur inférieure à $\log_{10}(2,65 \cdot 10^{-6})$ et défavorable (D) à celles présentant une valeur supérieure à $\log_{10}(2,65 \cdot 10^{-4})$. En d'autres termes, une substance se voyant attribuer une note F s'inscrit dans des conditions défavorables de volatilité. Inversement, une substance ayant une note D s'inscrit dans des conditions favorables de volatilité.

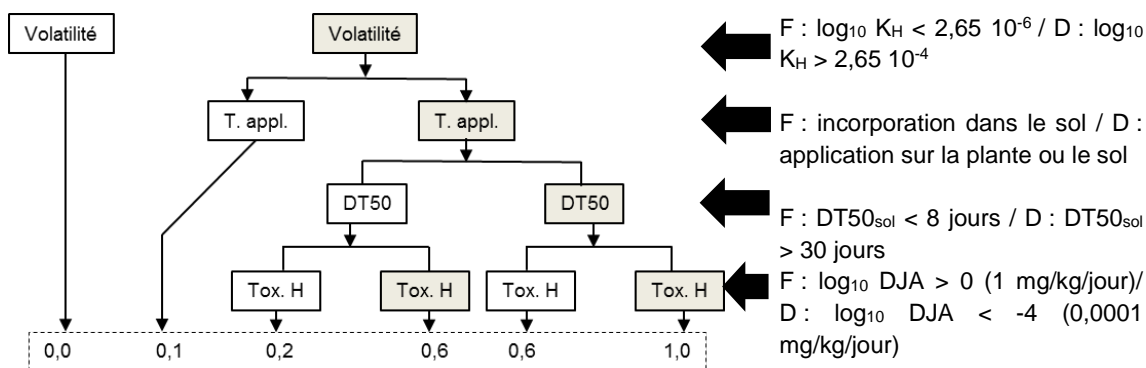
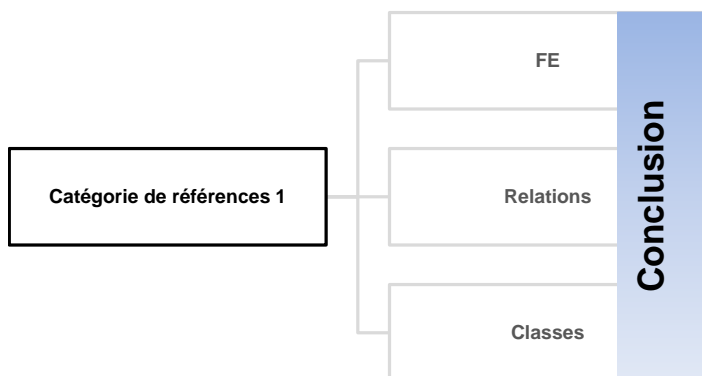


Figure 9 : Risque de pollution de l'air et d'impact estimé dans l'indicateur I-Phy à partir de la volatilité, du type d'application (T. appl.), de la persistance (DT50) et de la toxicité vis-à-vis de l'homme (Tox. H) (encadré clair, F : favorable / encadré grisé, D : défavorable) (d'après van der Werf & Zimmer, 1998)

Dans l'outil I-Phy Air 2 de la nouvelle version de I-Phy (évoqué par Striebel, 2015), la volatilité de la substance active est estimée à partir des flux de volatilisation calculés grâce à la méthode de Woodrow *et al.* (1997) à partir d'un sol ou d'un couvert végétal traité (méthode détaillée dans la partie consacrée aux équations de corrélations empiriques).

Conclusion



Facteurs d'émission par défaut de niveau 1

EPA, 1994 : volat, Pv dépendant, application en surface/incorporation dans le sol (5 valeurs)

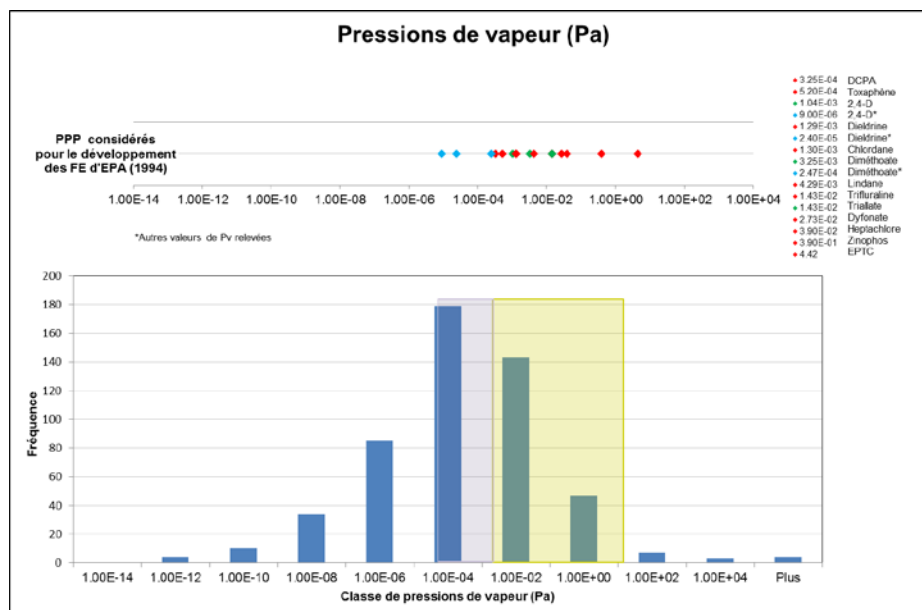
- **Utilisation :**
 - o Simple
 - o Facteurs utilisés par défaut dans les cadastres d'émissions régionaux réalisés en France
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application en surface et application par incorporation dans le sol
 - o Contexte agricole : en plein champ, sur tout type de sols et de cultures
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application (depuis sol ou plante), dans les 30 jours suivant l'application
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Pression de vapeur du composé (20-25°C)

- Type de traitement (application en surface/incorporation dans le sol)
- **Fiabilités/incertitudes :**
 - Incertitudes émises par EPA :*
 - des facteurs d'émission de qualité « pauvre », du fait d'un petit nombre de données, dont résultera des estimations approximatives
 - Autres incertitudes relevées :*
 - Des FE pour les applications en surface s'appuyant sur un jeu de données peu important, hétérogène, ancien (publiées entre 1964 et 1990 sur des PPP pratiquement tous aujourd'hui interdits)
 - Pas de précisions sur le domaine de validité des FE utilisés pour les applications par incorporation au regard du domaine de validité du modèle BAM utilisés pour leur développement
- **Limites :**
 - Limites émises par les auteurs ou les utilisateurs*
 - Applications et processus non pris en compte : application aérienne, émissions de particules, utilisation de fumigants
 - Pas de FE pour les substances actives appliquées en surface ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 mPa (pour cause de manque de données)
 - Des FE développés à partir de données de flux moyennés sur une durée de 30 jours et donc non représentatifs de la période la plus critique immédiatement après l'application
 - Pas de prise en compte des conditions pédoclimatiques

En comparant les classes de pressions de vapeur des substances d'usage plus récent (inventoriées dans la base de données (BDD) de l'outil Sph'Air de 2008 ; L'Hermite, N.; Gouzy (2009)) avec la gamme de valeurs de P_v des substances considérées par EPA pour le développement de FE pour les applications en surface (voir Graphe 1), nous constatons que cette gamme de valeurs se situe sur des classes de pression de vapeur élevées, légèrement plus élevées que la moyenne des substances utilisées en 2008. Cette confrontation des P_v mériterait toutefois d'être faite avec une BDD plus actuelle. La BDD utilisée date de 2008 et référence certaines substances qui ne sont plus utilisées aujourd'hui. A titre d'exemple pour les 7 substances ayant une P_v supérieure à 10^3 Pa, seules deux substances sont encore autorisées aujourd'hui. Il importe par ailleurs de relever certains écarts de P_v entre celles proposées par EPA tirées de Wauchope *et al.* (1992) et celles référencées dans d'autres bases comme celles de l'outil Sph'Air. Des différences de P_v ⁵⁷ sont relevées pour le 2,4-D, le dieldrine et le diméthoate (voir différences de valeurs dans la légende du graphe ci-dessous)⁵⁸.

⁵⁷ Des différences de pressions de vapeur à température égale peuvent être attribuées à des différences de méthodes de mesure/détermination des pressions de vapeur.

⁵⁸ D'autres pressions de vapeur sont données pour le 2,4-D, avec cependant certaines incohérences. Sph'air et Agritox donnent par exemple la même valeur mais avec une décimale de différence.



Graph 1 : Histogramme de fréquence pour les pressions de vapeur P_v ⁵⁹ des substances référencées en 2008 (516 SA)⁶⁰ et valeurs de P_v pour les substances considérées par EPA (1994) pour le développement de facteurs d'émission pour les applications en surface (rouge : interdite à ce jour ; vert : autorisée ; bleu : autre valeur de P_v relevée), gamme représentée par les rectangles superposés sur le graphe (en violet la gamme de valeurs obtenues en ajoutant les valeurs indiquées dans différentes bases de données pour 3 composés)

EEA, 1999: volat, P_v dépendant (5 valeurs)

- **Utilisation :**
 - o Simple
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : pour des applications faites au champ en conditions normales (ex. pas d'injection dans les sols)
 - o Conditions météorologiques standards
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application (+ pendant l'application ?)
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Pression de vapeur du composé ($T^{\circ}C$?)
- **Fiabilité/incertitudes :**

Incertitudes émises par EEA :

 - o des facteurs d'émission de qualité « pauvre », fiables pour une quinzaine de composés (?), dont résulteront des estimations premières d'émission

Autres incertitudes relevées :

 - o Aucune information sur le mode de calcul des facteurs d'émission
 - o Quasi aucune information sur le domaine de validité des FE proposés
- **Limites :**

Limites émises par EEA :

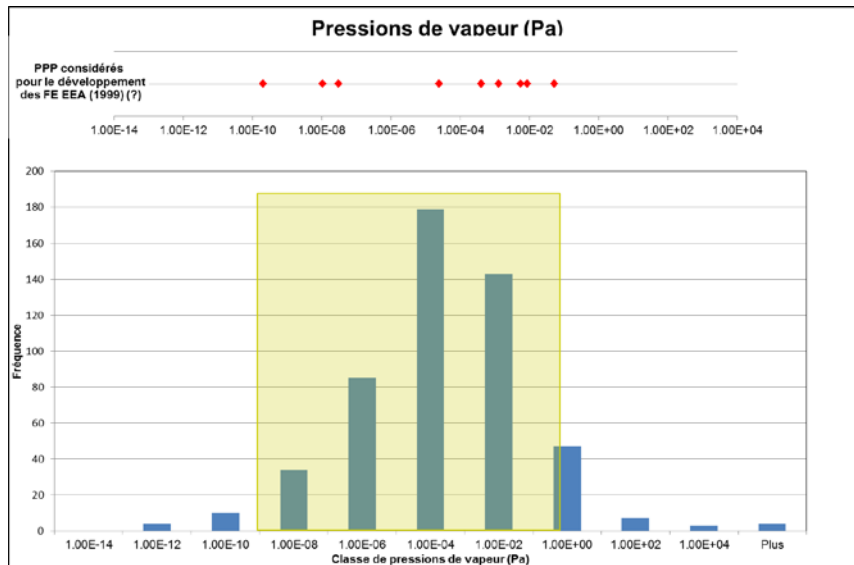
 - o Application non prise en compte : injection dans le sol

⁵⁹ A quelle température ?

⁶⁰ D'après la base de données de l'outil Sph'Air telle qu'utilisée dans le projet « Pesticides : hiérarchisation pour les agro-ressources » (PHAR) financé par la région Picardie (2008).

Autres limites relevées :

- Aucune information sur le mode de calcul des FE et les conditions d'application (température de P_v , voies de transfert considérées, durée)

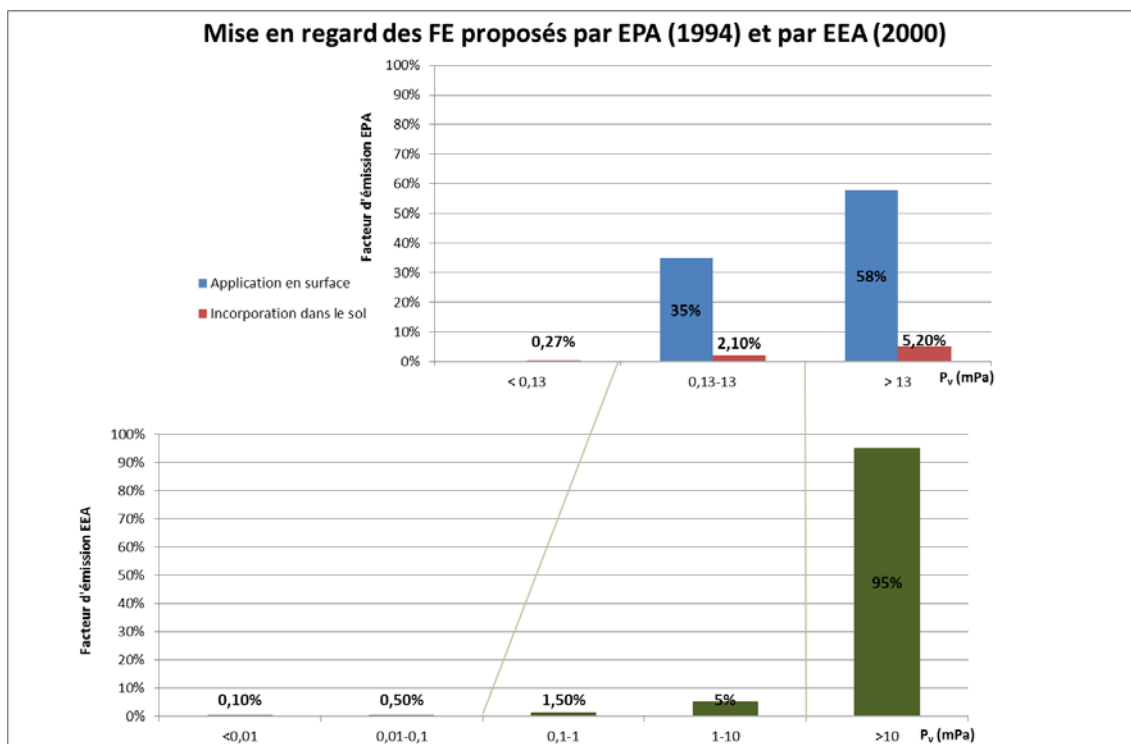


Graph 2 : Histogramme de fréquence pour les pressions de vapeur P_v des substances référencées en 2008 (516 SA)⁶¹ et valeurs⁶² de P_v des 11 substances citées par EEA (1999) (rouge : interdite à ce jour), gamme représentée par le rectangle superposé sur le graphe

Les substances considérées par l'EEA se situent sur les classes de pression de vapeur de la majeure partie des substances utilisées en 2008. La BDD utilisée pour la confrontation des pressions de vapeur date de 2008 et mériterait d'être actualisée ; à titre d'exemple pour les 7 substances ayant une P_v supérieure à 10^{-3} Pa, seules deux substances sont encore autorisées aujourd'hui. Ne sachant pas non plus à quelle température EEA a défini ces classes de pression de vapeur, les valeurs de P_v pour les 11 substances peuvent varier si elles sont estimées à 20 ou à 25°C.

⁶¹ D'après la base de données de l'outil Sph'Air telle qu'utilisée dans le projet « Pesticides : hiérarchisation pour les agro-ressources » (PHAR) financé par la région Picardie (2008)

⁶² D'après des valeurs (à quelle température ?) trouvées dans l'ouvrage *Evaluation de la contamination des sols* (<http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/X2570F00.htm#TOC>).



Graph 3 : Mise en regard des facteurs d'émission proposés par EPA (1994) et par EEA (1999)

La mise en regard des FE développés par EPA et proposés par EEA (Graph 3) permet de montrer les écarts importants de valeurs selon les références pour des gammes de pression de vapeur « similaires ». Ce graphique est indicatif étant donné que la température à laquelle les pressions de vapeur données par EEA ont été établies n'est pas connue.

Anon., 1996 cité par Mensink & Linders, 1998 : émission autour des serres, P_v dépendant, techniques d'application LVM/fogging/other, 9 valeurs

- **Utilisation :**
 - o Simple
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application par pulvérisation sous serre
 - o Voie de transfert considérée : émissions aux abords extérieurs des serres
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Pression de vapeur du composé (**$T^{\circ}\text{C}$?**)
 - o Technique d'application (LVM, fogging, autres)
- **Fiabilité/incertitudes :**

Incertitudes émises par le panel d'experts ayant proposé les FE :

 - o Du fait de la rareté des FE déterminés empiriquement, de la grande variabilité des conditions météorologiques

Autres incertitudes relevées :

 - o Aucune information sur le mode de développement des facteurs d'émission (**dire d'experts ? données empiriques ? lee-eddy model ?**)
- **Limites :**

Limites relevées :

- Aucune information sur le mode de développement des FE, sur le lieu et les conditions d'application des produits (type de serres) et sur le domaine de validité des FE (température de P_v , durée, distance)
- Imprécisions sur les techniques d'application

Réf.	App		FE	Voies ém.	Cond°	T (j)	Loc°	Utilisations
	Type	Tech.						
EPA, 1994	AS		FE= 58% _(P_v>13) ou 35% _(0,13<P_v<13) .	V	C, Pr, Sn, Sc	30 (PA)	USA	- Inventaires annuels spatialisées d'émissions à l'échelle régionale (AASQA) - Données d'entrée d'un modèle de dispersion
	IS		FE = 5,2% _(P_v>13) ou 2,1% _(0,13<P_v<13) ou 0,27% _(P_v<0,13)					
EEA, 1999			FE = 95% _(P_v>10) ou 50% _(1<P_v<10) ou 15% _(0,1<P_v<1) ou 5% _(0,01<P_v<0,1) ou 1% _(P_v<0,01)	V (V _{app} ?)	C	NR	EU	- Inventaires annuels nationaux (supposés) - Inventaires annuels d'émissions des POP à l'échelle des Etats membres de l'UNECE (sauf USA + CA)
Anon., 1996 (cité par Mensink & Linders, 1998)		Toute	FE = 40% _(P_v>10)	-	Se	NR	NL	-
		LVM/fogging	FE = 35% _(1<P_v<10) ou 25% _(0,1<P_v<1) ou 15% _(0,01<P_v<0,1) ou 5% _(P_v<0,01) .					
		Autres	FE = 30% _(1<P_v<10) ou 10% _(0,1<P_v<1) ou 5% _(0,01<P_v<0,1) ou 1% _(P_v<0,01) .					
Dans les inventaires de cycle de vie (ACV)								
Ecoinvent - Nemecek & Kägi, 2007	NR	NR	FE = 0% (100% dans les sols)	-	C	NR	CH, EU	- Inventaires de Cycle de Vie
US LCI	NR	NR	FE = 96%	-	C	NR	USA	
USDA LCA Digital Commons	NR	NR	FE = 0% (100% dans les sols)	-	C	NR	USA	
Audsley et al., 2003	NR	NR	FE = 10%	-	C	NR	EU	

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des facteurs d'émission existants

Paramètres

P_v : pression de vapeur (mPa) (*de 20 à 25°C)

NR : non renseigné

Loc° : localisation

PA : post-application

Application (app)

- Technique d'application (en serre) (tech.) : *Low Volume Misting* (LVM)

- Type d'application (type) : AS : application en surface / IS : incorporation dans le sol

Voies d'émission (voies ém.) : volatilisation

pendant application (V_{app}), en post-application (V)

Conditions (cond°) : C : champ, Pr : prairies ; S : sol ; Sc : sol couvert ; Sn : sol nu ; Se : serre

Equations de corrélations empiriques pour le calcul d'émission

A l'application, une seule étude a été identifiée proposant une relation empirique entre le flux d'émission vers l'atmosphère (dans un plan horizontal à 2,5 m de haut au-dessus d'une parcelle) et les facteurs pertinents gouvernant ce flux (Gil *et al.*, 2007). Cette relation a été établie sur de la vigne à partir d'études menées à l'aide de traceurs. Les facteurs ayant le plus d'effet identifiés sont : le diamètre médian des gouttes pulvérisées, la vitesse du vent, la température de l'air, les conditions de stabilité et l'humidité relative.

En post-application, les principales propositions d'équations de corrélations empiriques relevées dans la littérature pour le calcul de flux de volatilisation (flux instantané ou cumulé) depuis un sol, un couvert végétal ou une surface aquatique traitée sont résumées ci-dessous.

Equation Knudsen (Tinsley, 1979) : volatilisation (depuis plante traitée)

- **Utilisation :**
 - o Simple
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application en surface sur un couvert végétal
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application, juste après l'application (durée non précisée)
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Pression de vapeur (Pa)
 - o Masse molaire (kg/mol)
- **Données de sortie :** flux juste après l'application (kg/m²/s)
- **Limites :**

Limites relevées :

 - o Prise en compte uniquement des propriétés intrinsèques de la substance
 - o Pas de prise en compte des conditions pédoclimatiques (hormis la température) ni des pratiques

Méthode de corrélation de Woodrow *et al.* (1997) : volatilisation (depuis sol, plante, eau traités), P_v dépendant pondérée, application en surface/incorporation dans le sol⁶³

- **Utilisation :**
 - o Simple
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application en surface pour un sol, un couvert végétal ou une surface aquatique ou incorporation dans le sol
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application, dans les premières heures suivant l'application (12-24 h) pour les conditions expérimentales lors des études considérées
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Pour un sol traité en surface : pression de vapeur P_v (Pa), solubilité S_w (mg/L), coefficient d'adsorption dans le sol K_{oc} (mL/g) (avec ou sans dose)
 - o Pour une incorporation dans le sol : P_v , dose, S_w , K_{oc} , profondeur d'incorporation d (cm)
 - o Pour un couvert végétal traité : P_v
 - o Pour une surface aquatique traitée : P_v , S_w

⁶³ Etabli en partie d'après Gouzy & Farret, 2005.

- **Données de sortie** : flux sur les 24h suivant l'application (situation de pire cas) ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)
- **Fiabilités/incertitudes** :
 - o Empirique
- **Limites** :

Limites relevées :

 - o Diverses relations proposées pour les différents supports traités possibles
 - o Prise en compte quasi-exclusivement des propriétés intrinsèques de la substance (dose pour les sols traités) et non des conditions pédoclimatiques

Méthode Dow présentée par Jansma & Linders (1995) : volat (depuis sol nu, plante), application en surface

- **Utilisation** :
 - o Simple
- **Domaine de validité** :
 - o Mode d'application : application en surface sur sol nu ou sur couvert végétal
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application (durée ?)
- **Paramètres d'entrée** :
 - o Pour un sol nu traité en surface : pression de vapeur P_v (Pa), solubilité S_w et coefficient d'adsorption dans le sol K_d (dm^3/kg)
 - o Pour un couvert végétal traité : P_v , S_w
- **Données de sortie** : taux de volatilisation (par jour)
- **Fiabilités/incertitudes** :
 - o Taux empirique développé par Swann *et al.* (1982)
- **Limites** :

Limites relevées :

 - o Prise en compte uniquement des propriétés intrinsèques de la substance
 - o Pas de prise en compte des conditions pédoclimatiques

Méthode d'estimation des flux cumulés de Smit et al. (1997, 1998) : volat (depuis sol, plante), application en surface

- **Utilisation** :
 - o Simple
- **Domaine de validité** :
 - o Mode d'application :
 - application en surface au champ en conditions normales et humides
 - application en surface au champ en conditions sèches
 - application sur sol en serre
 - application en surface au champ sur couvert végétal
 - o Conditions pédologiques et environnementales fixées
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application (21 jours depuis le sol, 7 jours depuis le couvert végétal)
- **Paramètres d'entrée** :
 - o Depuis le sol : fraction de PPP en phase gazeuse (K_H et K_{oc})
 - o Pour un couvert végétal traité : pression de vapeur P_v (mPa)
- **Données de sortie** : volatilisation cumulée (% de dosage) (ou % de la quantité atteignant la culture dans l'équation de Smidt)
- **Fiabilités/incertitudes** :

- A partir de données empiriques
- **Limites :**
 - Limites émises par les auteurs :*
 - Conditions, produits appliqués et processus non pris en compte : application par incorporation dans le sol ; sol avec litière ; application de granules et produits encapsulés ; émissions par érosion éolienne
 - Autres limites relevées :*
 - Prise en compte uniquement des propriétés intrinsèques de la substance
 - Pas de prise en compte de la nature de surface foliaire
 - Conditions pédoclimatiques fixes

Equation...	Réf.	Formule	App.	Sup	Remarques	Variable	Voie	Durée	Sort	n	R²	Utilisations			
			T	L	P.										
Décroissance exp.	Raupach <i>et al.</i> (2001)	$Q = Q_{max} \exp(-\frac{t}{T})$		C	P		Q _{max} , T	V		FI					
Equation Knudsen	Tinsley (1979)	$Q = \beta P_v (M/2\pi RT)^{1/2}$	AS		P		P _v , M	V	juste après app.	FI	-	-			
Corrélations de Woodrow	Woodrow <i>et al.</i> (1997)	$\ln(\text{flux}) = 28,355 + 1,6158 \times \ln P_v / (K_{oc} \times S_w)$	AS		S		P _v , K _{oc} , S _w	V	12-24h après app.	FI	15	0,988			
		$\ln(\text{flux}) = 19,35 + 1,0533 \times \ln (P_v \times \text{dose}) / (K_{oc} \times S_w)$ en introduisant la dose d'application	AS		S		P _v , K _{oc} , S _w , dose			FI	≈ 15	0,93			
		$\ln(\text{flux}) = \beta + \alpha \ln (P_v \times \text{dose}) / (K_{oc} \times S_w \times d)$	IS		S		P _v , K _{oc} , S _w , dose, d			FI	NR	NR			
		$\ln(\text{flux}) = 11,779 + 0,85543 \times \ln P_v$	AS		P		P _v				12	0,989	Outil Sph'Air Indicateur de risques I-Phy Air 2		
		$\ln(\text{flux}) = 13,643 + 0,86870 \times \ln P_v / S_w$	AS		E		P _v , S _w			FI	12	0,970			
Méthode Dow	Jansma <i>et</i> Linders (1995)	$K_v = Q \times P_v / K_d \times S_w$	AS		S	sol nu	P _v , K _d , S _w	V	?	FI			USES		
		$K_v = Q \times P_v / S_w$	AS		P		P _v , S _w		FI			USES			
Méthode d'estimation des flux cumulés	Smit <i>et al.</i> (1997)	$CV_{\text{normal-moist}} = 71,9 + 11,66 \log[100FP_{\text{gas}}]$ avec $6,33 \cdot 10^{-9} < FP_{\text{gas}} \leq 1$	AS	C	S	Conditions pédo-climatiques fixées	sol normal, humide FP _{gas} > K _H , K _{oc}	V	21 j.	FC	22	0,76	Indicateur de risques NMI		
		C		sol sec FP _{gas} > K _H , K _{oc}			21 j.		FC	7	0,89				
		Se		FP _{gas} > K _H , K _{oc}			21 j.		FC	35	0,55				
	Smit <i>et al.</i> (1998)	$\log CV = 1,528 + 0,466 \log P_v$ avec $P_v \leq 10,3 \text{ mPa}$	AS		P		P _v		7 j.	FC	24	0,77			
	Smidt <i>et al.</i> (2000)	$\log CV = 1,661 + 0,316 \log P_v$ avec $P_v \leq 11,8 \text{ mPa}$	AS		P		P _v			FC	?	?	Indicateur de risques NMI Inventaire d'émissions à l'échelle européenne		
Equation de régression	Wesenbeeck <i>et al.</i> (2008)	$\ln (\text{flux}) = 12,2 + 0,933 \ln P_v$	AS		P		P _v	V		FI		0,98	Modèle PestLCI 2.0		

Paramètres et variables

B	Coefficient d'évaporation ($1,98 \cdot 10^{-5}$; sans unité)	K_{oc}	Coefficient d'adsorption dans le sol (mL g^{-1})	NR : non renseigné <u>Sortie</u> : flux instantanés (FI) ou cumulés (FC)
CV	Volatilisation cumulée (% du dosage)	K_v	Taux de volatilisation (j^{-1})	<u>App.</u> : application
CV (Smidt)	Volatilisation cumulée (% de la quantité atteignant la culture)	M	Masse molaire (kg mol^{-1})	<u>T</u> : Type d'application
d	Profondeur d'incorporation (cm)	P_v	Pression de vapeur (Pa) (ou mPa pour Smit, Smidt)	AS : application en surface
dose	Dose d'application (kg ha^{-1})	Q (Dow)	Coefficient égal à $5,6 \cdot 10^5$ ($\text{mg Pa}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{j}^{-1}$)	IS : incorporation dans le sol
flux (Woodrow)	Flux de volatilisation ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Q	Flux ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	<u>L</u> : Lieu : C : plein champ ; Se : serre
FP_{gas}	Fraction de pesticide en phase gazeuse (sans unité)	(Knudsen)	Constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	<u>Supp</u> : Support traité :
K_d	Coefficient d'adsorption sur la phase solide du sol ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$)	R	Solubilité dans l'eau (mg L^{-1})	S : sol ; P : plante ; E : surface aquatique
K_H	Constante de Henry	S_w	Température absolue (K)	<u>Voies d'émissions</u>
		T		V : volatilisation post-application

Tableau 21 : Tableau récapitulatif des équations simples pour le calcul de flux

Classes d'émission

Classes de volatilité : P_v dépendant

- **Utilisation :**
 - o Simple
- **Domaine de validité :**
 - o Voie de transfert considérée : selon la classification, il y a une distinction ou non entre volatilisation depuis le sol et depuis la plante
- **Paramètres d'entrée:** pression de vapeur
- **Données de sortie :**
 - Classification en termes de volatilité faible, moyenne, élevée
- **Fiabilités/incertitudes :**
 - Empirique
- **Limites :**
 - Pas de valeurs quantitatives de flux
 - Pas de prise en compte des conditions du milieu ou d'interaction du composé avec la surface
 - Effet de bord

Outil Sph'Air (2005) : volatilisation à partir du sol (1 : modèle BAM) et de la plante (2 : corrélations de Woodrow)

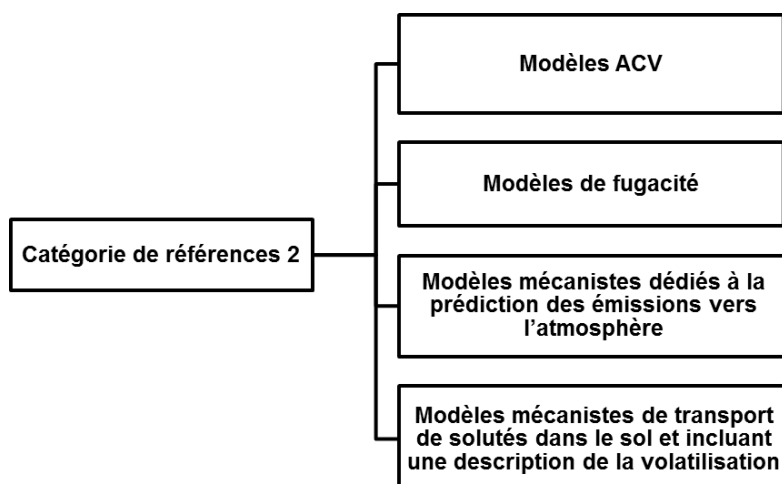
- **Utilisation :**
 - o Simple (2) à relativement simple (1)
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application :
 - (1) application par incorporation dans le sol, sur sol nu humide
 - (2) application en surface pour un couvert végétal
 - o Conditions pédologiques et environnementales :
 - (1) données (T, HR, f_{oc} , θ , E fixés par l'utilisateur)
 - o Voie de transfert considérée :
 - (1) émission pendant l'application
 - (2) volatilisation en post-application à partir du sol (7 jours)

- (3) volatilisation en post-application à partir de la plante, dans les premières heures suivant l'application (24h)
- **Paramètres d'entrée :**
 - (2) Pour un sol traité par incorporation : coefficient de partage du carbone organique K_{oc} (en m^3/kg), constante de Henry K_H (sans d'unité), taux de dégradation ou durée de demi-vie du pesticide dans le sol $DT50_{sol}$ (en jour)
 - (3) Pour un couvert végétal traité : pression de vapeur
- **Données de sortie intermédiaire (la sortie finale se présentant sous la forme d'un arbre de hiérarchisation comparant les composés deux à deux):**
 - (2) Flux cumulés sur 7 jours (%)
 - (3) Flux sur les 24h suivant l'application (situation de pire cas) (en $\mu g/m^2/h$)
- **Fiabilités/incertitudes :**
 - (3) Empirique
 - Se base sur une liste actuelle et complète des PPP autorisés en France
- **Limites :**
 - Limites émises indirectement par les auteurs ou par les utilisateurs de BAM :*
 - (2) Du fait des hypothèses simplifiées du modèle :
 - Estimation des flux de volatilisation à partir d'un sol nu humide
 - Modèle non représentatif des conditions particulières au champ
 - Prédictions non satisfaisantes des flux immédiatement après l'application (situation pire cas)
 - (2) non prise en compte des transferts de chaleur, de la dispersion hydrodynamique, de l'absorption par les plantes, des variations saisonnières et diurnes
 - Limites relevées pour les corrélations de Woodrow :*
 - (3) Prise en compte quasi-exclusivement des propriétés intrinsèques de la substance (dose pour les sols traités) et non des conditions pédoclimatiques

Indicateur du risque de volatilisation des substances actives : I-Phy Air -2

I-Phy 2 étant basé sur les relations empiriques de Woodrow et al. (1997), les avantages et limites sont donc similaires. A rajouter cependant que la sortie d'I-Phy se présente sous la forme d'une note et non d'un flux.

3.1.2 Catégorie 2 – Les modèles



3.1.2.1 Modèles utilisés pour l'Analyse de Cycle de Vie (ACV)

Modèle PestLCI

Références

- Birkved, M., et M. Z. Hauschild. 2006. « PestLCI—A Model for Estimating Field Emissions of Pesticides in Agricultural LCA ». *Ecological Modelling* 198 (3-4): 433-51. doi:10.1016/j.ecolmodel.2006.05.035.
- Dijkman, T. J., M. Birkved, et M. Z. Hauschild. 2012. « PestLCI 2.0: a second generation model for estimating emissions of pesticides from arable land in LCA ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 17 (8): 973-86. doi:10.1007/s11367-012-0439-2.
- Dijkman, T. J. 2013. « Modelling of pesticide emissions for Life Cycle Inventory analysis: model development, applications and implications. » PhD Thesis, Technical University of Denmark.
- Renaud-Gentié, C., T. J. Dijkman, A. Bjørn, et M. Birkved. 2015. « Pesticide emission modelling and freshwater ecotoxicity assessment for Grapevine LCA: adaptation of PestLCI 2.0 to viticulture ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 20 (11): 1528-43. doi:10.1007/s11367-015-0949-9.

Autres références citées

- Holterman, H. J., et J. C. van de Zande. 2003. « IMAG drift calculator v1.1: User manual. »
- Mackay, D. 2001. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Second Edition. CRC Press.
- Van Zelm, R., P. Larrey-Lassalle, et P. Roux. 2014. « Bridging the gap between life cycle inventory and impact assessment for toxicological assessments of pesticides used in crop production ». *Chemosphere* 100 (avril): 175-81. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.11.037.

La rédaction de ce chapitre a été basée à la fois sur la lecture des publications scientifiques mais aussi sur des échanges directs avec Teunis Dijkman (DTU) et Christel Renaud-Gentié (ESA) en tant que concepteur et expert du modèle, respectivement.

Pour réaliser une ACV, il est nécessaire d'estimer les fractions de SA émises dans les différents compartiments environnementaux – air, eau de surface et eaux souterraines suite à l'application au champ de PPP. Ces fractions sont destinées à être utilisées dans des Inventaires de Cycle de Vie (ICV) pour le calcul des émissions, données entrantes pour la phase d'évaluation des impacts de l'ACV. PestLCI (Birkved *et al.*, 2006) est le seul modèle développé avec pour objectif une utilisation en ACV et à proposer une modélisation des processus dynamiques en jeu suite à l'application de produits phytopharmaceutiques au champ. PestLCI est un modèle modulaire développé par Birkved & Hauschild (2006. PestLCI 1.0), mis à jour et étendu par Dijkman *et al.* (2012. PestLCI 2.0) pour estimer les fractions de substances actives émises dans les différents compartiments environnementaux - air, eaux de surface et eaux souterraines (via le sol) - (Figure 8) suite à l'application au champ de produits phytopharmaceutiques.

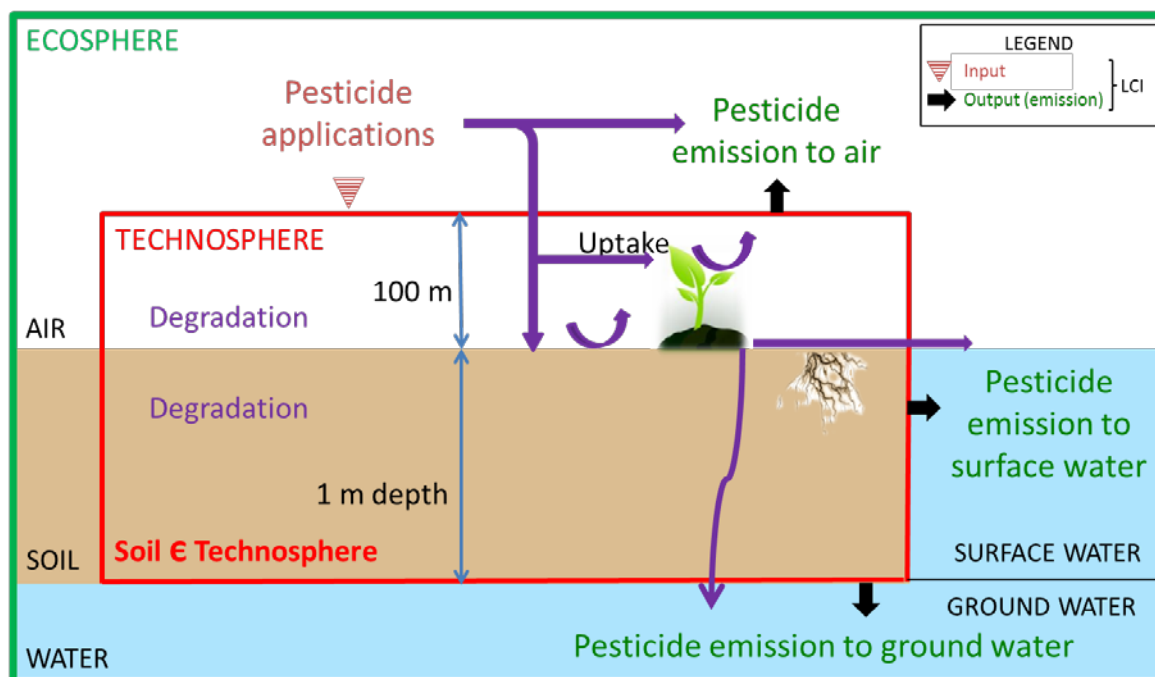


Figure 10 : Schéma du modèle PestLCI 2.0

La limite spatiale est horizontalement celle du champ cultivé et verticalement s'étend depuis 1 m de sol jusqu'à 100 m au-dessus du sol. Le modèle prend en compte les distributions primaire et secondaire des produits phytopharmaceutiques suite à l'application. Les processus d'émission pris en compte sont : la dérive, la volatilisation depuis la plante et depuis la surface du sol, le ruissellement depuis la surface du sol, la dissolution dans l'eau de drainage, le lessivage et les flux préférentiels dans les sols.

Dans PestLCI, le sol fait partie de la technosphère, c'est-à-dire du système étudié. Le modèle PestLCI bien que représentant de loin le modèle le plus raffiné de toutes les approches souffre cependant d'une certaine controverse et n'a jamais été validé formellement. La controverse concerne à la fois le choix d'inclure le sol dans la technosphère mais aussi se fonde sur les résultats surprenants obtenus avec ses simulations où l'écrasante majorité des produits phytopharmaceutiques apportés à la parcelle est supposée être dégradée ou bien absorbée par la plante (voir résultats obtenus avec PestLCI pour le 2,4-D sur maïs, Tableau 15). De plus, Van Zelm *et al.* (2014) ont mis en évidence que les limites du modèle PestLCI (inventaire) n'étaient pas en cohérence avec les limites des modèles de caractérisation des impacts tels que USEtox (impact). Le sol étant défini comme faisant partie de la technosphère dans PestLCI, aucune émission vers le sol en tant que cible environnementale n'est comptabilisée alors que le modèle USEtox peut modéliser le devenir d'émissions vers les sols agricoles notamment. Dans PestLCI, la parcelle agricole est perçue comme un « écosystème profondément manipulé » sur lequel on applique intentionnellement des polluants pour contrôler des bioagresseurs. On exclut donc ainsi le sol cultivé de l'environnement réel à protéger. Un tel postulat ne fait pas consensus. PestLCI v 2.0.4, version la plus récente du modèle, possède une base de données pour 94 matières actives, 25 profils de climats européens et 7 profils de sol européens (Dijkman *et al.* 2012 ; Dijkman, 2013).

PestLCI tient compte dans ses simulations des propriétés des substances phytopharmaceutiques mais aussi de la méthode et du temps d'application, du type de cultures et du stade de croissance des plantes, des conditions météorologiques et géologiques locales, de l'aire d'application.

Le modèle prend en compte les processus de distribution primaire ayant lieu lors de l'application du PPP (fractions de SA déposées sur les feuilles ou le sol, ou partant dans l'air par la dérive) et les processus de distribution secondaire survenant après (volatilisation, dégradation, assimilation) (voir Figure 9).

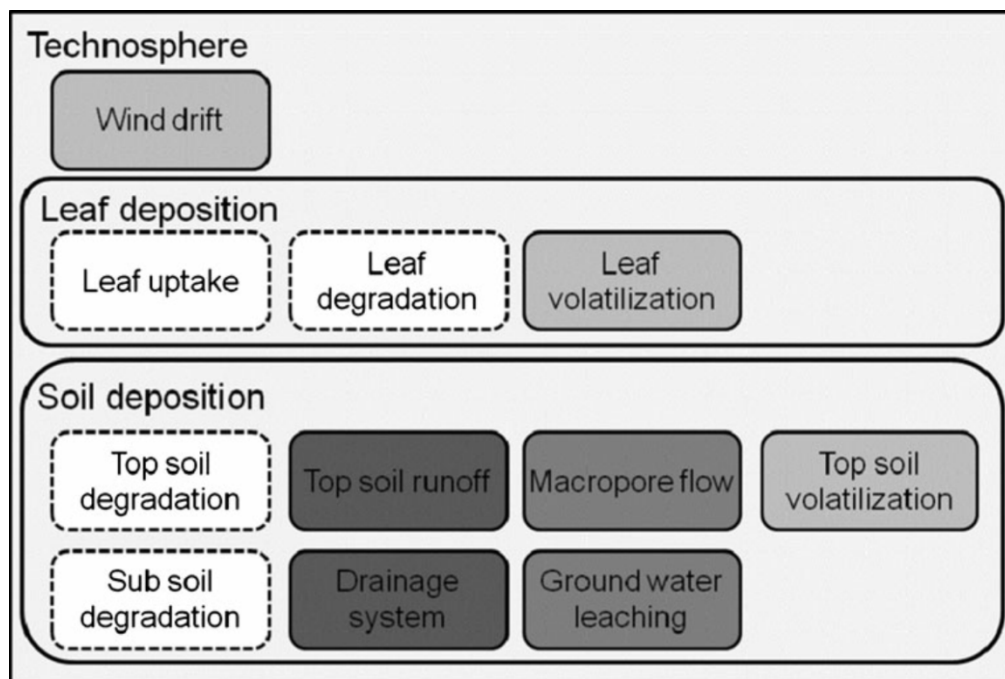


Figure 11 : Voies de transfert prises en compte dans le modèle PestLCI 2.0 (Dijkman *et al.*, 2012) (gris clair : émissions vers l'air, gris moyen : émissions vers les eaux souterraines ; gris foncé : émissions vers les eaux de surface ; blanc : élimination par dégradation ou assimilation)

Il sera développé ici l'estimation des émissions des substances actives phytopharmaceutiques dans l'air faite dans la version 2 de PestLCI (PestLCI 2.0) pendant l'application et en post-application.

Pour les pertes à l'application, PestLCI 2.0 introduit 7 équations de **dérive** différentes basées sur le calculateur IMAG Drift prenant la forme générale décrite dans l'équation ci-dessous (Équation 14). **PestLCI utilise donc les mesures de dérives sédimentaires**, c'est-à-dire, les flux de pesticides mesurés au sol à côté de la parcelle pour estimer la dérive aérienne. Dans PestLCI, ces flux de dérive sont en effet considérés comme étant émis dans le compartiment air. C'est ensuite le modèle de caractérisation qui gérera leur devenir. Ces équations ont été établies pour des pulvérisations se faisant au moyen d'un pulvérisateur conventionnel sur 4 morphologies de cultures différentes (pommes de terre, fleurs à bulbes, betteraves à sucre et céréales) ou sur sol nu et au moyen de pulvérisateurs à jet transversal (*cross-flow sprayers*) utilisés en verger sur des arbres pourvus de feuilles ou non. Ces fonctions ont été empiriquement validées pour une vitesse de vent allant jusqu'à 4,5 m/s (Holterman & Zande, 2003). De plus, c'est à présent la distance entre le bord de la parcelle et chaque buse de pulvérisation qui est prise en compte dans le calcul de la dérive (PestLCI 2) au lieu de la distance moyenne entre le bord de la parcelle et le milieu de la rampe de pulvérisation (PestLCI 1).

$$f(x) = A_0 e^{-x/B_0} + A_1 e^{-x/B_1}$$

Équation 16 : Equation générique utilisée dans PestLCI 2.0 pour le calcul de la dérive

Avec

$f(x)$: fraction perdue à la distance x (m)

A , B : paramètres

Le tableau suivant indique les valeurs des paramètres A et B selon le type de culture concerné.

Pulvérisateur	Type de culture/support traité	A_0	B_0	A_1	B_1
A rampe conventionnel	Fleurs à bulbe	84	1,30	1,79	0,153
	Betteraves à sucre	294	2,44	2,39	0,147
	Céréales	39	2,28	0,90	0,147
	Sol nu	25	1,54	1,50	0,133
A jet transversal	Arbres fruitiers, avec feuilles	48	2,7	0,45	0,091
	Arbres fruitiers sans feuilles	120	6,75	0,45	0,091

Tableau 22 : Paramètres utilisés dans les équations de dérive (Holterman & Zande, 2003)

Pour la culture de pommes de terres, l'équation ci-dessous est utilisée (Holterman & Zande, 2003) :

$$f(x) = 114 x^{-1,29}$$

Équation 17 : Equation utilisée dans PestLCI 2.0 pour le calcul de la dérive sédimentaire suite à une pulvérisation conventionnelle sur pommes de terre

Pour les pertes en post-application, PestLCI 2.0 calcule la **volatilisation depuis le couvert végétal** en utilisant des cinétiques d'ordre 1 et s'appuie sur l'équation de régression établie par Wesenbeeck *et al.* (2008) présentée précédemment reliant la pression de vapeur au taux d'évaporation ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) des composés actifs ayant une P_v entre $1,0 \cdot 10^{-4}$ et $2,2 \cdot 10^4$ Pa. A partir du taux d'évaporation des composés chimiques, le taux de vaporisation constant à une température fixée est calculé puis corrigé en fonction de la température atmosphérique moyenne du mois de l'application. Ce taux de vaporisation corrigée constant est utilisé pour calculer la fraction de substances actives phytopharmaceutiques évaporée depuis les feuilles de la plante. Les données de Van Wesenbeck *et al.* (2008) ont été choisies parce qu'elles étaient basées sur un certain nombre d'études empiriques qui reliaient la volatilisation (en pourcentage volatilisé en 24h) avec les propriétés des pesticides en terme de pression de vapeur. **Selon Teunis Dijkman, ces données et régressions étaient bien en phase avec les objectifs de développement du modèle puisqu'elles ne nécessitaient qu'un nombre restreint de paramètres à renseigner pour les utilisateurs. Ainsi, construire un scénario incluant de nouveaux pesticides, climats et sols dans le modèle demeure-t-il relativement simple et ne requiert pas trop de données d'entrées par rapport à d'autres modèles.** D'après Teunis Dijkman encore, l'utilisation de cinétiques d'ordre 1 pour calculer la constante de taux de volatilisation correspondait aux pratiques courantes pour les modèles de devenir des pesticides.

Pour l'estimation de la **volatilisation depuis le sol**, PestLCI 2.0 applique une méthode simplifiée exigeant peu de données d'entrée dans laquelle la fugacité est utilisée pour calculer la constante du taux de volatilisation, supposant des cinétiques d'ordre 1. **D'après Teunis Dijkman, la volatilisation depuis le sol contribue de façon mineure aux émissions. Ceci n'est pas forcément vrai en conditions de sols nus et pour des**

composés volatils. Cependant, c'est sur la base de cette hypothèse qu'un modèle de fugacité de niveau III basé sur le modèle de sol de surface de Mackay (2001) et faisant l'hypothèse d'un état stable leur est apparu suffisamment pertinent pour modéliser ce processus. Dans ce modèle, les substances actives diffusent à travers l'air et l'eau interstitiels du sol puis traversent la couche limite atmosphérique avant d'être considérées comme volatilisées. La constante du taux pour la volatilisation depuis le sol est calculée grâce à l'équation suivante :

$$k_{s,v} = \frac{D_v}{V_T Z_T}$$

Équation 18 : Mode de calcul dans PestLCI de la constante du taux de volatilisation depuis le sol (d'après Mackay, 2001)

Avec

D_v : valeur D totale du processus de volatilisation (mol/Pa/h)

$V_T Z_T$: produit des valeurs $V_x Z_x$ des différentes phases air, eau, solide dans le sol, avec V_x le volume de la phase x (m^3) et Z_x la capacité de fugacité de cette phase (mol/ m^3 /Pa).

Plus concrètement, les valeurs D sont des paramètres de transport utilisés pour les calculs de fugacité. La valeur D totale est calculée à partir des valeurs D de diffusion au travers de l'air (D_A), et de l'eau (D_W) et au travers de la couche d'air frontière du sol (D_{BL}). La diffusion au travers de l'air et de l'eau sont des processus parallèles, et sont suivis par la diffusion dans la couche d'air frontière, résultant en l'équation de paramètre de transport global suivante :

$$\frac{1}{D_v} = \frac{1}{D_{BL}} + \frac{1}{D_A + D_W}$$

Équation 19: mode de calcul des valeurs D

Avec

$$D_{BL} = A \frac{B_{ia}}{BLT} Z_A$$

Équation 20: mode de calcul de la valeur D dans la couche d'air frontière.

Avec A la surface du champ étudié (m^2), B_{ia} la diffusivité des molécules organiques dans l'air (cm^2/s). BLT est l'épaisseur de la couche frontière, fixée à 0,00475 m (Mackay, 2001) mais qui peut être ajustée par l'utilisateur du modèle. B_{ia} est calculé en utilisant l'équation semi-empirique de Schwarzenbach (2003) :

$$B_{ia} = 10^{-7} \frac{T^{1.75} \left[\left(\frac{1}{M_{air}} \right) + \left(\frac{1}{M_i} \right) \right]^{1/2}}{p \left[V_{air}^{1/3} + V_i^{1/3} \right]^2}$$

Équation 21 : mode de calcul de la diffusivité des molécules organiques dans l'air B_{ia} .

Avec

T la température absolue (K), M_{air} et M_i sont les masses molaires de l'air et de l'ingrédient actif i (g/mol), p la pression de la phase gazeuse et V_{air} et V_i les masses molaires (cm^3/mol) de l'air et du pesticide, respectivement.

D_A et D_W sont calculés de façon comparable et le détail de ces équations est présenté dans les annexes de la publication de Dijkman *et al.* (2012).

La volatilisation depuis le sol est supposée démarrer tout de suite après l'application des pesticides et s'arrêter au début de la première pluie. Dans le cadre du calcul de la volatilisation depuis le sol, une des améliorations de la version 2 de PestLCI a été de rendre le coefficient de partition entre le carbone organique et l'eau dépendant du pH du sol ce qui est important pour les pesticides ioniques.

D'après Dijkman *et al.* (2012) les émissions vers l'air simulées par PestLCI 2 sont relativement insensibles aux variations des paramètres d'entrée du modèle. La sensibilité des sorties du modèle la plus forte est constatée pour la largeur du champ ce qui est cohérent avec le fait que les émissions vers l'air sont dominées par la dérive. En second lieu, les autres paramètres influents sont liés aux émissions depuis la surface de la plante ce qui est également cohérent avec le fait qu'après la dérive, la volatilisation depuis la plante est la seconde plus importante source d'émission vers l'air. Il faut savoir que pour d'autres situations de sols, pratiques et climats Renaud-Gentié *et al.* (2015) obtiennent cependant une hiérarchie différente des paramètres influents avec l'importance du matériel d'application, de l'interception par la canopée et du climat (Tableau 6 de la publication Renaud-Gentié *et al.*, 2015).

Utilisation du modèle PestLCI 2.0

Renaud-Gentié *et al.*, 2015 : adaptation de PestLCI 2.0 aux systèmes de culture viticoles

Référence

- Renaud-Gentié, C., T. J. Dijkman, A. Bjørn, et M. Birkved. 2015. « Pesticide emission modelling and freshwater ecotoxicity assessment for Grapevine LCA: adaptation of PestLCI 2.0 to viticulture ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 20 (11): 1528-43. doi:10.1007/s11367-015-0949-9.

Renaud-Gentié *et al.* (2015) ont récemment développé une version de PestLCI adaptée aux systèmes de culture viticole. Leur version inclut :

- 29 molécules actives de pesticides (ni soufre ni cuivre ni aucune molécule inorganique cependant, ni même encore de métabolites secondaires) fréquemment utilisées dans la viticulture européenne,
- 34 combinaisons de cépages et de plantes de couvertures à différents stades de développement, la plante de couverture va réduire le ruissèlement et la volatilisation depuis le sol et augmenter la volatilisation depuis les plantes (cep et herbe)
- 9 techniques d'application des pesticides spécifiques à la viticulture française et les courbes de dérive correspondantes,
- 5 profils de sol de la vallée de la Loire,
- 22 profils de climat tempéré maritime français
- et la modélisation et l'interprétation du ruissèlement des pesticides depuis la surface du sol en fonction de la présence ou non d'eau de surface près du champ.

Dans la nouvelle version, le système de maintien vertical des ceps par palissage est modélisé. Il constitue de loin le système de palissage le plus fréquent pour les vignobles français et dans d'autres pays.

Validité pour les conditions tropicales

Si le modèle PestLCI a aujourd'hui une validité pour le contexte européen, celui-ci serait adaptable dans toutes les conditions du monde si les données sont disponibles. D'après Teunis Dijkman, l'ensemble des processus pertinents pour les émissions de pesticides au

champ ont été inclus et son domaine de validité dépend des jeux de données de sols, climats et pratiques mis en œuvre. En contexte tropical, le plus lourd à adapter peut concerner à la fois les méthodes d'application des pesticides qui ne seront peut-être pas présentes dans les options du modèle mais aussi la recherche de courbes de dérive spécifiques car les courbes utilisées dans PestLCI correspondent à des essais en conditions contrôlées très éloignées des conditions de production tropicale. Certaines hypothèses de base du modèle peuvent nécessiter également d'être vérifiées pour son adaptation dans des contextes nouveaux qu'ils soient tropicaux, arides ou autres... Par exemple, le modèle fait l'hypothèse qu'il y a un plan d'eau près du champ dans lequel le flux de ruissellement va aboutir. Par conséquent, le flux émis par ruissellement est toujours interprété comme émission dans l'eau de surface. Mais ces aspects ne concernent pas les émissions vers l'air (T. Dijkman, Comm. Pers.).

Perspectives pour le modèle PestLCI

Comme évoqué plus haut, le modèle PestLCI est également le modèle retenu pour le calcul des fractions d'émission vers les compartiments environnementaux dans le cadre du « Pesticide consensus building workshop ». Dans ce cadre, une actualisation du modèle est en cours même si ses principes fondamentaux restent inchangés, reliant toujours le taux de volatilisation constant à la pression de vapeur des pesticides et utilisant des cinétiques d'ordre 1.

Les principales modifications en cours sont les suivantes :

- Les émissions vers l'air par dérive sédimentaire étaient considérées comme allant dans le compartiment air. Les courbes de dérive sont à présent interprétées comme quittant la limite du champ mais pour ensuite finir dans les compartiments sol et eau. Il est attendu que cette nouvelle interprétation des courbes de dérive altère les résultats.
- La modélisation de la volatilisation depuis le sol n'utilise plus le volume moléculaire pour calculer la diffusivité d'un pesticide mais sa masse molaire parce que la disponibilité en données sur la masse molaire est meilleure. Ce changement n'influence a priori pas les résultats.
- Le calcul de la volatilisation depuis les feuilles sera également modifié en utilisant cette fois les données de Guth et al., (2004), qui présente des données de mesures directes de volatilisation depuis les feuilles. Une régression du pourcentage de pesticide appliqué volatilisé en 24 heures en fonction de la pression de vapeur est obtenue. La régression est coupée à partir d'une pression de vapeur inférieure ou égale à 10^{-6} Pa, parce qu'en deçà, les données mesurées n'étaient plus aussi cohérentes et les pourcentages émis restaient très bas. Pour une pression de vapeur inférieure ou égale à 10^{-6} Pa, la valeur est donc fixée à 0,86% de la dose appliquée volatilisée en 24 heures. Un autre seuil a été appliqué pour des pressions de vapeur élevées pour lesquelles le pourcentage de pesticide volatilisé maximum est fixé à 80% en 24 heures. Ces modifications affectent les résultats du modèle avec une volatilisation plus forte avec la nouvelle version. Les principales raisons de ce changement de données de référence pour le calcul de la volatilisation depuis les feuilles expliquées par Teunis Dijkman étaient que :
 - Les données de Van Wesenbeeck et al. concernaient une gamme de pressions de vapeur beaucoup plus vaste que celles typiquement observées pour les pesticides

- De plus, l'équation obtenue pour relier le pourcentage volatilisé à une constante de taux était linéairement dépendante de la dose appliquée (g/ha) ce qui ne paraissait pas cohérent
- Les données de Guth et al. sont principalement des mesures directes de volatilisation depuis les feuilles ce qui est préférable à des mesures indirectes (également présentes dans l'étude mais non utilisées). De plus, l'étude de Guth et al. présente des données de volatilisation depuis le sol ce qui peut être intéressant à valoriser dans une prochaine actualisation du modèle.

Globalement, la nouvelle version de PestLCI devrait généralement conduire à des fractions émises vers l'air plus élevées. Teunis Dijkman ayant testé les deux versions du modèle sur 23 pesticides explique que si l'on interprète encore la dérive sédimentaire comme une émission vers l'air alors la différence entre les simulations de l'ancienne et de la nouvelle version est au maximum d'un facteur 2,5. Si l'on regarde seulement la volatilisation depuis les feuilles pour le même jeu de données, la différence est généralement comprise entre un facteur 10 et 20, mais est beaucoup plus grande (jusqu'à un facteur 4000) pour des pesticides avec une pression de vapeur faible à cause de l'utilisation de la valeur fixe en dessous d'un seuil de pression de vapeur.

Modèle DynamiCROP

Référence

- Fantke, P., Juraske, R., Antón, A., Friedrich, R., Jolliet, O., 2011. Dynamic Multicrop Model to Characterize Impacts of Pesticides in Food. *Environmental Science and Technology* 45: 8842-8849. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.08.030
- Fantke, P., Friedrich, R., Jolliet, O., 2012a. Health impact and damage cost assessment of pesticides in Europe. *Environment International* 49 (2012) 9–17. doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.001.
- Fantke, P., Wieland, P., Juraske, R., Shaddick, G., Sevigne Itoiz, E., Friedrich, R., Jolliet, O., 2012b. Parameterization Models for Pesticide Exposure via Crop Consumption. *Environ. Sci. Technol.* 46 : 12864–12872. doi.org/10.1021/es301509u.
- Fantke, P., Wieland, P., Wannaz, C., Friedrich, R., Jolliet, O., 2013. Dynamics of pesticide uptake into plants: From system functioning to parsimonious modelling. *Environmental Modelling & Software* 40: 316-324. doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.09.016.
- Fantke, P., Gillespie, B.G., Juraske, R., Jolliet, O., 2014. Estimating Half-Lives for Pesticide Dissipation from Plants. *Environ. Sci. Technol.* 48: 8588–8602. doi.org/10.1021/es500434p.
- Fantke, P., Jolliet, O., 2015. Life cycle human health impacts of 875 pesticides. *Int J Life Cycle Assess* (online). DOI 10.1007/s11367-015-0910-y.
- Jacobsen, R.E., Fantke, P., Trapp, S., 2015. Analysing half-lives for pesticide dissipation in plants. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 26:4, 325-342, DOI:10.1080/1062936X.2015.1034772.

Autres références citées :

- Charles, R., 2004. Modelling Pesticides Residues. Thesis no. 3123, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland. <library.epfl.ch/theses/?nr=3123>.
- van de Zande, J.C., Michielsen, J.M.G.P., Stallinga, H., 2007. Spray Drift and Off-field Evaluation of Agrochemicals in the Netherlands, Report 149. Plant Research International B.V, Wageningen.

La rédaction de ce chapitre a été basée encore une fois sur la lecture des publications scientifiques mais aussi sur des échanges directs avec Peter Fantke en tant que concepteur du modèle, et Charles Mottes, expert sur les modèles de flux de pesticides à la parcelle et qui avait suivi la formation dynamiCROP.

En Analyse du Cycle de Vie, la voie d'impact sur la santé humaine par ingestion directe des pesticides résiduels sur la partie consommée des plantes a été récemment intégrée grâce au modèle dynamiCROP de Peter Fantke. Le modèle dynamiCROP estime successivement les résidus de pesticide dans la culture puis l'exposition de la population à cette molécule et son effet sur la santé humaine par ingestion des résidus.

Principes généraux du modèle

L'objectif principal du modèle, centré sur la plante elle-même, n'est donc pas l'estimation des émissions vers les différents compartiments de l'environnement comme l'air mais la prédiction des résidus de pesticides dans la partie récoltée de la culture qui résulte de leur bioaccumulation et de leur dégradation dans les différents compartiments de la plante. Le modèle comprend 6 compartiments dans la plante : surface de la feuille, feuille, tige, racine, surface du fruit et fruit et 2 compartiments environnementaux : couche d'air au-dessus du sol et zone racinaire du sol qui vont tous deux avoir des échanges de pesticides avec la plante.

Suite à l'application de pesticides, la distribution primaire inclut la dérive et la volatilisation directe vers l'air, la déposition sur le sol et la déposition sur la plante. La quantité perdue vers l'air n'est pas considérée comme ayant une grande influence sur la quantité finale de résidus de pesticide dans la plante d'où le recours à un facteur d'émission constant de 16,5% incluant 10% de volatilisation depuis la surface de la plante (Charles, 2004) et 6,5% de dérive suite à l'application d'après les valeurs rapportées par van de Zande et al. (2007). La volatilisation initiale n'est donc pas dépendante de paramètres importants comme la température.

Après la distribution primaire qui va définir les conditions initiales du modèle, le modèle considère que les pesticides vont subir des processus de dégradation dans tous les compartiments et de transferts entre les compartiments par diffusion et advection. Il permet donc de simuler une phase dynamique de transferts et d'advection entre compartiments et de dégradation dans les compartiments à tout moment y compris au moment de la récolte qui représente le moment le plus intéressant pour cette estimation. La transformation de la substance à l'intérieur des compartiments et son transfert entre les compartiments sont décrits par des coefficients de taux du premier ordre présentés dans une matrice carrée avec pour nombre de colonnes et de lignes, le nombre de compartiments du modèle : soit 8 dans ce cas. On trouve dans les cases hors de la diagonale de cette matrice les taux de transfert totaux (somme des taux de diffusion et d'advection) d'un compartiment à l'autre comme par exemple le flux de pesticide depuis la plante vers l'air... et sur la diagonale, on trouve la somme des processus de dégradation et des transferts pour chaque compartiment ainsi que les pertes du système étudié. Pour chaque compartiment i compris entre 1 et n , l'équation différentielle se présente comme suit :

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -(k_{i,loss} + \sum_{l=1; l \neq i}^n k_{l \leftarrow i}) m_i(t) + \sum_{j=1; j \neq i}^n k_{i \leftarrow j} m_j(t)$$

Équation 22 : Equation différentielle décrivant la masse de la molécule de pesticide dans le compartiment i en fonction du temps et résultant des processus de dégradation ($k_{i,loss}$) et de transferts ($k_{l \leftarrow i}$ et $k_{i \leftarrow j}$) entre les compartiments. En utilisant l'algèbre matricielle (par décomposition de matrice), le modèle résout simultanément les équations pour tous les compartiments ce qui permet d'assurer l'équilibre de masse du pesticide (Fantke et al., 2013).

En l'état actuel des connaissances, les processus de dégradation peuvent être connus non pas individuellement mais de façon agrégée en fonction de la durée de demi-vie mesurée dans chaque compartiment. Pour alimenter la matrice en termes de durée de demi-vie des pesticides dans la plante qui est le compartiment principal du modèle, Peter Fantke et ses collègues ont réalisé la méta-analyse de centaines de publications où la dissipation des

pesticides dans les plantes avait été mesurée dans des contextes et pour des molécules très contrastés (Fantke *et al.* 2014). Ils ont ainsi pu mettre au point un modèle de dissipation des pesticides qui a notamment montré la contribution prépondérante des phénomènes de dégradation à la dissipation des molécules dans la plante (Jacobsen *et al.*, 2015). La dissipation est utilisée dans dynamiCROP comme proxy de la dégradation. Ils ont calculé ainsi une durée de demi-vie pour 333 pesticides appliqués à 20°C en conditions au champ. La régression permet d'estimer les demi-vies des molécules en l'absence de données mesurées basées sur les propriétés de la substance au niveau de la classe chimique de la substance.

Les processus de transferts entre compartiments suivent la première loi de diffusion de Fick qui fait l'hypothèse que le flux va des concentrations élevées vers les concentrations faibles et de façon proportionnelle au gradient de concentrations. Tous les coefficients de taux de transfert d'un compartiment *i* vers un compartiment *j*, $k_{j \leftarrow i, diff}$ sont calculés selon l'équation suivante :

$$k_{j \leftarrow i, diff} = -\frac{A_{ij}}{V_i} \times \frac{D}{\Delta l} \times k_{ij}$$

Équation 23 : Calcul des coefficients de taux de transfert $k_{j \leftarrow i, diff}$ entre compartiments *i* et *j*.

Avec $k_{j \leftarrow i, diff}$, les coefficients de taux de transfert entre compartiments *i* et *j*, A_{ij} (m^2), la surface d'échange entre compartiments, V_i (m^3), le volume du compartiment, D ($m^2 d^{-1}$) le coefficient de diffusion, Δl (m) est l'épaisseur de la frontière de diffusion et $K_{ij} = K_{iw}/K_{jw}$ ($L kg^{-1}$) est le quotient des coefficients de partition entre les compartiments *i* et *j* et l'eau.

Par rapport au compartiment air, on dispose donc de formules pour calculer les taux de coefficients de transfert depuis l'air vers les compartiments de la plante et vers le sol mais aussi de coefficients de transfert depuis le sol vers l'air et depuis la plante vers l'air, toujours selon cette première loi de diffusion de Fick. La volatilisation depuis le sol est un processus qui implique le passage de la molécule au travers de deux couches successives : le sol puis la couche d'air d'où l'utilisation du modèle général à 2 films comme décrit par Schwarzenbach *et al.* (2003) mais toujours dans l'application de la première loi de diffusion de Fick. Pour la volatilisation depuis la plante, ce sont les travaux de Trapp et Matthies (1998) qui sont utilisés. Comme au cours de la distribution primaire, la modélisation de la volatilisation des pesticides ici ne prend pas en compte la température mais pourrait tout à fait être actualisée à cette fin en définissant des coefficients de partition qui en tiennent compte.

Domaine de validité et marges de progrès de dynamiCROP pour les cultures tropicales

Le modèle dynamiCROP reste un modèle assez lourd à prendre en mains. Il s'agit d'une feuille Excel connectée au logiciel Matlab. Le modèle existe à la fois sous la forme du modèle de base complet et d'un modèle plus simple paramétré permettant de passer de 80 paramètres à seulement 5 tout en restant dynamique (Fantke *et al.*, 2012b). Les émissions de pesticide vers l'air ne représentent qu'une étape et pas une sortie. Compte tenu de l'influence mineure des émissions dans l'air sur les résidus finaux dans la plante, les processus de dérive et de volatilisation sont définis au travers de facteurs d'émission constants qui ne tiennent pas compte des conditions locales de l'application comme la température ou le mode d'application. Ceci est pertinent puisque ce sont surtout les processus ayant lieu dans la plante qui sont modélisés avec finesse et notamment les

phénomènes de dégradation qui jouent un rôle prépondérant sur le résultat du modèle. Le modèle compte déjà 6 modèles de culture prédéfinis : blé, riz, tomate, pomme, laitue et pomme de terre. Le travail le plus lourd pour utiliser dynamiCROP intervient quand il faut développer une nouvelle culture. Les aspects de qualité des pratiques agricoles représentent également un défi pour dynamiCROP. De plus, les molécules inorganiques comme le cuivre ne sont pas incluses. Il ne peut pour le moment pas être appliqué pour des systèmes de cultures complexes.

La forme modulaire du modèle comme dans PestLCI facilite son actualisation. Les perspectives d'actualisation du modèle sont des développements aux cultures horticoles, aux cultures irriguées et aux contextes des pays de l'hémisphère sud pour évaluer des pratiques agricoles particulières et mal représentées dans les modèles existants. De plus, en élargissant le scope du modèle à l'estimation des émissions vers les compartiments de l'environnement, il devient pertinent de raffiner les processus sous-jacents. **Peter Fantke prévoit à terme une prise en compte de la température pour les processus de volatilisation et une convergence vers le modèle PestLCI.**

3.1.2.2 Modèles de fugacité

Références

- Le Gall, A.C. 2004. « Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement. » n°3. INERIS/DRC-MECO-Ale.
- Mackay, D., et S. Paterson. 1981. « Calculating fugacity. » *Environmental Science & Technology* 15 (9): 1006-14. doi:10.1021/es00091a001.
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung, et W. . Neely. 1985. « Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. » *Chemosphere* 14 (3): 335-74. doi:10.1016/0045-6535(85)90061-X.
- Mackay, D., S. Paterson, et W. Y. Shiu. 1992. « Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. » *Chemosphere* 24 (6): 695-717. doi:10.1016/0045-6535(92)90531-U.
- Mackay, D., A. Di Guardo, S. Paterson, G. Kicsi, et C. E. Cowan. 1996a. « Assessing the Fate of New and Existing Chemicals: A Five-Stage Process ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (9): 1618-26. doi:10.1002/etc.5620150928.
- Mackay, D., A. Di Guardo, S. Paterson, et C. E. Cowan. 1996b. « Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Model ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (9): 1627-37. doi:10.1002/etc.5620150929.

Il s'agit de modèles environnementaux multimédias développés par Mackay & Paterson (1981) pour une évaluation simple et rapide du comportement environnemental probable des composés chimiques. Ceux-ci sont basés sur le concept de fugacité, activité thermodynamique d'un composé chimique exprimant sa tendance à s'échapper d'un compartiment⁶⁴ ou d'une phase donnée⁶⁵. Il existe quatre niveaux de modèles de fugacité dit de niveau I, II, III et IV, grâce auxquels la distribution et le devenir d'un composé chimique⁶⁶ sont évalués à partir de ses propriétés intrinsèques dans un environnement générique⁶⁷ (aire géographique définie et limitée composée de phases homogènes) (voir Figure 10) à 25 °C⁶⁸. Ces quatre niveaux sont de complexité croissante dans les informations ou les processus

⁶⁴ Chaque compartiment pouvant être considéré comme une phase.

⁶⁵ La masse d'une substance se diffusant toujours des fugacités élevées à des fugacités faibles.

⁶⁶ Cinq catégories différentes de produits chimiques sont distinguées dont principalement les produits chimiques de type 1, 2 ou 3 correspondant respectivement aux produits chimiques volatils, non volatils ou non solubles, et pour lesquelles l'évaluation se fera soit selon une approche de fugacité ou d'aquivalence.

⁶⁷ Les dimensions du système et des compartiments qui le composent peuvent être modifiées par l'utilisateur. La conduite d'une évaluation du devenir des produits chimiques dans un environnement générique permet de révéler les caractéristiques générales du comportement d'un produit chimique et suffit à démontrer son statut préoccupant ou non. De plus, l'évaluation faite peut être plus facilement partagée sur le plan international (Mackay *et al.*, 1996a).

⁶⁸ Température commune pour l'acquisition des données.

pris en compte, apportant une compréhension plus fine du comportement d'une substance chimique dans l'environnement (voir description et données de sortie des modèles de fugacité, Tableau 23). A partir des niveaux III et a fortiori du niveau IV, la classification d'un modèle en modèle de fugacité ou modèle mécaniste environnemental n'est pas triviale. Ainsi, Chahine (2011) classe-t-il les modèles PRZM ou PEM dans les modèles de fugacité.

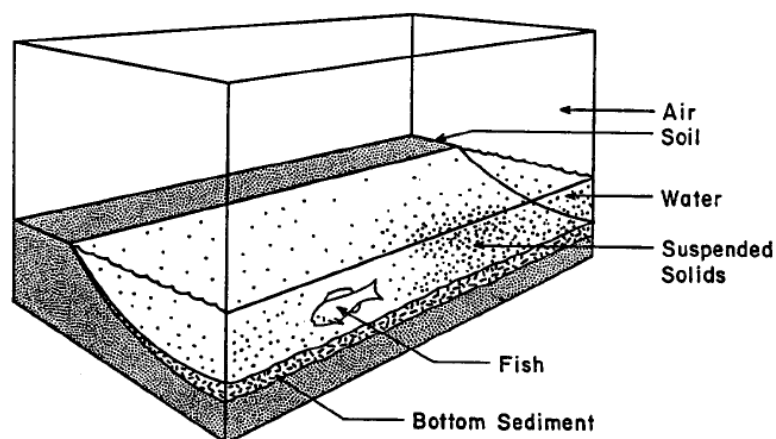


Figure 12 : Représentation de l'environnement générique ("unit world") utilisé dans les modèles de fugacité (Mackay *et al.*, 1985)

Niveau	Description	Données de sorties
I	Partage à l'équilibre en conditions stables* dans un système clos**, sans pertes par dégradation et advection	<ul style="list-style-type: none"> - Distribution et concentrations relatives de la substance entre les six compartiments - Tendance à s'accumuler
II	Partage à l'équilibre en conditions stables dans un système ouvert, avec dégradation et advection Flux entrants égaux aux flux sortants du système total	<ul style="list-style-type: none"> - Distribution et concentrations relatives de la substance entre les six compartiments - Temps de résidence ou persistance dans l'environnement - Prépondérance des processus de perte par réaction et advection - Potentiel de transport atmosphérique à longue distance
III	Partage hors de l'équilibre en conditions stables avec dégradation, advection et transfert intermédiés Flux entrants égaux aux flux sortants du système total	<ul style="list-style-type: none"> - Résultat fonction du compartiment dans lequel la substance est émise - Identification et importance relative des processus de transport intermédiés - Persistance et potentiel de transport à longue distance
IV	Comme pour le niveau III mais en conditions instables (dynamiques)	<ul style="list-style-type: none"> - Évolution dans le temps de la concentration au sein de chaque compartiment

Tableau 23 : Description et données de sortie des différents niveaux de modèles de fugacité (d'après Mackay *et al.*, 1996a ; Le Gall, 2004)

*Conditions stables/instables : en régime permanent (pas de variations dans le temps) / en régime dynamique (variations dans le temps des sources d'émission et des caractéristiques du milieu)

**Système ouvert/clos : flux de matière entre le système et l'extérieur / pas d'échanges avec l'extérieur

Evaluation de niveau I

Le niveau I décrit le partage à l'équilibre d'une quantité fixée d'un composé chimique introduit dans un environnement générique clos entre ses six compartiments (air, eau, sol,

sédiments, particules en suspension dans l'eau, poissons)⁶⁹. Ceci se fait en conditions stables c'est-à-dire sans flux entrant ou sortant pour le système global, sans transport entre les compartiments ni réactions de dégradation. Ainsi pour chaque compartiment, sont estimées les capacités de fugacité (valeurs Z_i) qui décrivent le partage et exprime l'affinité d'un produit chimique pour chacun des compartiments (voir Tableau 24). Celles-ci permettront de déduire la fugacité en unité pascal à partir de l'équation suivante :

$$f = \frac{M}{\sum V_i Z_i}$$

Équation 24 : Calcul de la fugacité (modèle de fugacité de niveau I)

Avec

f : fugacité (Pa)

M : quantité totale du produit chimique introduit dans le système (mol)

V_i : volume du compartiment i (m^3)

Z_i : capacité de fugacité dans le compartiment i ($mol/(m^3 Pa)$)

La concentration molaire du résidu C_i (mol/m^3) dans le compartiment i est déduite à partir de la formule suivante $C_i = f_i Z_i$. A partir de l'évaluation de niveau I, les informations obtenues sont les concentrations (mol/m^3), les quantités (kg) et la distribution (%) entre les six compartiments. Une indication est également donnée sur la tendance du produit chimique à s'accumuler dans les différents compartiments.

Compartiment	Equations pour le calcul des capacités de fugacité Z_i selon les compartiments i en $mol/(m^3 Pa)$
Air	$Z_1 = 1/RT = 4,04 \cdot 10^{-4}$
Eau	$Z_2 = 1/K_H = S_w/P_v$
Sol	$Z_3 = Z_2 \rho_3 \phi_3 K_{oc} / 1000$
Sédiment	$Z_4 = Z_2 \rho_4 \phi_4 K_{oc} / 1000$
Particules en suspension	$Z_5 = Z_2 \rho_5 \phi_5 K_{oc} / 1000$
Poisson	$Z_6 = Z_2 \rho_6 L K_{ow} / 1000$
Aérosol (pour le modèle de niveau III)	$Z_7 = Z_1 \cdot 6 \cdot 10^6 / P_L^S$

Tableau 24 : Equations pour le calcul des capacités de fugacité selon les différents compartiments composant l'environnement générique dans le cadre des modèles de fugacité

Avec

K_H : constante de Henry (sans unité)

K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique ($= 0,41 K_{ow}$)

K_{ow} : coefficient de partage octanol-eau

L : teneur lipidique du poisson

P_L^S : pression de vapeur du liquide (Pa)

⁶⁹ Il est à noter que pour les évaluations de niveaux I et II, seules les phases solides dans le sol et dans les sédiments sont traitées tandis que les phases gazeuses et aqueuses sont ignorées.

P_v : pression de vapeur (Pa)
 ϕ_i : fraction en carbone organique de la phase i (g/g)
 R : constante des gaz (8,314 J/mol K)
 ρ_i : densité de la phase i (kg/m³)
 S_w : solubilité dans l'eau (mol/m³)
 T : température absolue (K) (25 °C > 298 K)

Les capacités de fugacité reposent essentiellement sur les caractéristiques physico-chimiques classiques des composés telles que la pression de vapeur, la solubilité et le coefficient d'adsorption dans le sol, moyennant un effet température. Pour le compartiment air, la capacité de fugacité Z_1 suit l'équation suivante $Z_1 = 1 / RT$ et équivaut pour une température à 25°C à $4,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^3 \text{ Pa})$.

Ainsi que le souligne Chahine (2011), les modèles de niveau I ne peuvent pas être utilisés pour calculer le temps de résidence du composé dans l'atmosphère ni pour évaluer la possibilité d'un transport à longue distance de ce composé.

Evaluation de niveau II

L'évaluation de niveau II est réalisée comme pour l'évaluation de niveau I dans un environnement à six compartiments. Elle décrit une situation où le produit chimique est émis en continu dans l'environnement à un taux constant E en mol/h (ex. 1000 kg/h) et atteint des conditions stables et à l'équilibre où les flux entrants et sortants pour le système global sont égaux. Le flux entrant du produit chimique est équilibré par les flux sortants d'advection dans l'air, l'eau, les sédiments et par les réactions de dégradation (par photolyse, hydrolyse, biodégradation et oxydation) dans les 4 compartiments (air, eau, sol, sédiments). Ceci implique de déterminer les taux de perte par dégradation et advection (Équation 23 et Équation 24) pour le calcul de la fugacité et des quantités totales dans chaque compartiment. Les processus de pertes ne sont pas compris pour les poissons et les matières en suspension.

$$D_{Ri} = V_i Z_i k_i$$

Équation 25 : Equation pour le calcul de la valeur D^{70} de dégradation pour le compartiment i dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II

Avec
 D_{Ri} : valeur D de dégradation pour le compartiment i (mol/Pa h)
 V_i : volume du compartiment i (m³)
 Z_i : capacité de fugacité dans le compartiment i (mol/m³ Pa)
 k_i : constante de dégradation (/h) (ou son inverse la demi-vie $t_{1/2}$ en h)

$$D_{Ai} = G_i Z_i$$

Équation 26 : Equation pour le calcul de la valeur D d'advection pour le compartiment i dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II

Avec
 D_{Ai} : valeur D d'advection pour le compartiment i (mol/Pa h)
 G_i : taux de flux d'advection du compartiment i (m³/h)
 Z_i : capacité de fugacité dans le compartiment i (mol/m³ Pa)

La fugacité sera alors calculée à partir des taux de pertes par advection et par réaction, correspondant respectivement à D_{Af} et D_{Rf} en mol/h, de la manière suivante :

⁷⁰ Valeur D de transport.

$$f = \frac{E}{(\sum D_{Ai} + \sum D_{Ri})}$$

Équation 27 : Calcul de la fugacité dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II

Avec

f : fugacité (Pa)

E : taux d'émission (mol/h)

D_{Ai} , D_{Ri} : voir ci-haut

A partir de l'évaluation de niveau II, sont obtenus comme informations supplémentaires le temps de résidence ou la persistance globale t_0 et les persistances par réaction t_R et advection t_A , calculés ainsi :

$$t_0 = \frac{M}{E} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{t_0} = \frac{1}{t_R} + \frac{1}{t_A}$$

Équation 28 : Calcul du temps de résidence ou de la persistance globale dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II

Avec

t_0 : temps de résidence (h)

M : quantité de moles présentes dans le système (mol)

E : taux d'émission (mol/h)

$$t_R = \frac{M}{\sum D_{Rf}} \quad \text{et} \quad t_A = \frac{M}{\sum D_{Af}}$$

Équation 29 : Calcul des persistances par réaction t_R et par advection t_A dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II

L'évaluation de niveau II fournit une première estimation de la persistance dans l'environnement, montre la prépondérance des processus de perte par réaction et advection, indique aussi, par l'ampleur du taux d'advection dans l'air, le potentiel de transport à longue distance du produit chimique.

Les évaluations de niveaux I et II présentent la faiblesse qu'elles traitent de situations dans lesquelles tous les compartiments sont à l'équilibre, situations rarement atteintes (Mackay *et al.*, 1985).

Evaluation de niveaux III et IV

Les évaluations de niveau III et IV sont plus complexes et incluent le transport d'un compartiment à l'autre.

Dans l'évaluation de niveau III, l'environnement comprend quatre compartiments majeurs comprenant chacun différents sous-compartiments (Tableau 22). La simulation se fait en conditions stables avec un apport constant de produit chimique à un taux défini par l'utilisateur. A la différence des évaluations de niveaux I et II, le partage entre les compartiments ne se fait pas à l'équilibre. L'équilibre est cependant supposé à l'intérieur de chacun des compartiments (ex. entre la phase gazeuse et les aérosols dans le compartiment air). Les processus de transport intermédiés (valeurs D) sont quantifiés et sont utilisés pour déterminer les flux en régime permanent. Les transferts de produits chimiques entre les compartiments en contact sont le fruit :

- De processus d'advection : transferts de masse (*bulk transfer*) se faisant de manière unidirectionnelle d'un compartiment à un autre (ex. dépôt humide de l'air vers l'eau) (Équation 28),
- ou de processus de diffusion : transfert bidirectionnel associé au mouvement moléculaire du polluant dans l'interface d'un compartiment à un autre (ex. dépôt sec/volatilisation entre air et eau) (Équation 29).

$$N_A = GC = GZf = Df$$

Équation 30 : Flux d'advection

$$N_D = D_{12}f_1 - D_{21}f_2$$

Équation 31 : Flux de diffusion

Avec

C : concentration (mol/m³)

D : valeur D de transport (mol/h Pa)

f : fugacité du polluant dans le compartiment donné (Pa)

N : flux du polluant (mol/h)

G : taux de flux d'advection (m³/h)

Z : capacité de fugacité dans le compartiment i (mol/m³ Pa)

Les paramètres supplémentaires requis sont des paramètres de vitesse de transport intermédiaires (U_1 à U_{12} en m/h ou m/an) (Tableau 26), utilisés pour calculer 7 valeurs D de transport intermédiaires (Tableau 27). Cette simulation apporte des informations sur l'importance relative prévisible du transport d'un produit chimique émis dans un compartiment vers un autre. Mackay *et al.* (1985) en comparant le profil de comportement prédit par le modèle de niveau III avec celui observé pour 14 produits chimiques différents souligne la fiabilité de cette méthode d'évaluation du devenir environnemental des produits chimiques considérant de manière combinée des données de distribution, de réaction et de transport. Comme pour les modèles de niveau II, les processus de dégradation sont pris en compte dans chacun des compartiments et la concentration dans l'air est calculée une fois l'équilibre atteint entre les taux entrants de produits phytopharmaceutiques et le taux de dégradation⁷¹.

Compartiment	Sous-compartiment
Air	Phase gazeuse Aérosols ⁷²
Eau	Phase aqueuse Phase particules en suspension Phase poissons
Sol	Phase gazeuse Phase aqueuse Phase solide
Sédiments	Phase aqueuse Phase solide

⁷¹ D'après Chahine, 2011.

⁷² Les aérosols sont traités seulement à partir de l'évaluation de niveau III, de même que les phases gazeuses et aqueuses du sol ou la phase aqueuse des sédiments.

Tableau 25 : Compartiments et sous-compartiments composant l'environnement dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III

U	Paramètres de vitesse de transport intermédiaires	m/h	m/an
1	Côté air, CTM* air-eau, k_A ou U_1	5	43 800
2	Côté eau, CTM air-eau, k_W ou U_2	0,05	438
3	Taux de précipitation, U_R ou U_3	10^{-4}	0,876
4	Dépôt sec et humide d'aérosols, U_T ou U_4	$6 \cdot 10^{-10}$	$5,256 \cdot 10^{-6}$
5	CTM diffusion des phases sol-air, k_{SA} ou U_5	0,02	175,2
6	CTM transport des phases sol-eau, k_{SW} ou U_6	10^{-5}	0,0876
7	CTM sol-couche limite atmosphérique, k_S ou U_7	5	43 800
8	CTM sédiments-eau, k_T ou U_8	10^{-4}	0,876
9	Dépôt de sédiments, U_D ou U_9	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,00438
10	Remise en suspension de sédiments, U_{RE} ou U_{10}	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,00175
11	Ruissellement sol-eau, U_{SW} ou U_{11}	$5 \cdot 10^{-5}$	0,438
12	Ruissellement sol-solides, U_{SS} ou U_{12}	10^{-8}	0,0000876

Tableau 26 : Paramètres de vitesse de transport intermédiaires (U) selon Mackay *et al.* (1992) dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III *CTM : coefficient de transfert de masse

Compartiment		Processus	Equation pour le calcul des valeurs D de transport intermédiaires
De	à		
Air	Eau	Total	$D_{12} = D_{VW} + D_{RW} + D_{QW}$
		Diffusion (absorption)	$D_{VW} = A_W (1/U_1 Z_1 + 1/U_2 Z_2)$
		Dissolution du produit chimique gazeux dans la pluie	$D_{RW} = U_3 A_W Z_2$
		Dépôt sec ou humide de produit chimique associé aux particules	$D_{QW} = U_4 A_W Z_7$
Eau	Air	Volatilisation	$D_{21} = D_{VW}$
Air	Sol	Total	$D_{13} = D_{VS} + D_{RS} + D_{QS}$
		Absorption	$D_{VS} = 1 / [1/D_S + 1/(D_W + D_A)]$
		Couche limite atmosphérique	$D_S = U_7 A_S Z_1$
		Diffusion de la phase gazeuse dans le sol	$D_A = U_5 A_S Z_1$
		Diffusion de la phase aqueuse dans le sol	$D_W = U_6 A_S Z_2$
		Dissolution du produit chimique gazeux dans la pluie	$D_{RS} = U_3 A_S Z_2$
		Dépôt sec ou humide	$D_{QS} = U_4 A_S Z_7$
Sol	Air	Volatilisation	$D_{31} = D_{VS}$
Eau	sédiments	Diffusion + dépôt	$D_{24} = D_{WS} + D_D = U_8 A_W Z_2 + U_9 A_W Z_5$
Sédiments	Eau	Diffusion + remise en suspension	$D_{42} = D_{WS} + D_R = U_8 A_W Z_2 + U_{10} A_W Z_4$
Sol	Eau	Ruissellement de l'eau et des solides	$D_{32} = D_{SW} + D_{SS} = U_{11} A_S Z_2 + U_{12} A_S Z_3$

Tableau 27 : Valeurs D de transport intermédiées selon Mackay et al. (1992, 1996b) dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III (en gras : informations concernant le compartiment atmosphérique)

Avec

A_S : aire air-sol (m^2)

A_W : aire air-eau (m^2)

U_1 à U_{12} : paramètres de vitesse de transport intermédiées (m/an)

Z_1 à Z_7 : capacités de fugacité ($mol/m^3 Pa$)

Différents transports intermédiées touchent à la contamination du compartiment air. Il s'agit de la volatilisation se faisant de l'eau vers l'air ou du sol vers l'air (Équation 30 et Équation 31) ou des échanges de l'air vers le sol au niveau de la couche limite atmosphérique ($D_S = U_7 A_S Z_1$) ou se faisant par diffusion de la phase gazeuse dans le sol ($D_A = U_5 A_S Z_1$).

$$D_{21} = A_W (1/U_1 Z_1 + 1/U_2 Z_2)$$

Équation 32 : Equation pour le calcul de la volatilisation de l'eau vers l'air

Avec

A_W : aire air-eau (m^2)

U_1 : CTM air-eau côté air (43 800 m/an) (voir Tableau 26)

U_2 : CTM air-eau côté eau (438 m/an) (*idem*)

Z_1 : capacité de fugacité du compartiment air (voir Tableau 24)

Z_2 : capacité de fugacité du compartiment eau (*idem*)

$$D_{31} = 1 / [1/U_7 A_S Z_1 + 1/(U_6 A_S Z_2 + U_5 A_S Z_1)]$$

Équation 33 : Equation pour le calcul de la volatilisation du sol vers l'air

Avec

A_S : aire air-sol (m^2)

U_5 : CTM diffusion des phases sol-air (175,2 m/an) (voir Tableau 26)

U_6 : CTM transport des phases sol-eau (0,0876 m/an) (*idem*)

U_7 : CTM sol-couche limite atmosphérique (43 800 m/an)

Z_1 : capacité de fugacité du compartiment air (voir Tableau 24)

Z_2 : capacité de fugacité du compartiment eau (*idem*)

Les équations 25 et 26 fournissent des relations de transport en fonction de la solubilité dans l'eau et de la pression de vapeur de la matière active (donc de la constante Henry) ainsi que de la température et de la surface traitée.

Le modèle de fugacité de niveau IV décrit le devenir en fonction du temps des produits chimiques dans l'environnement composé de quatre compartiments majeurs (air, eau, sol et sédiments) et de ses sous-compartiments. La simulation se fait en conditions instables. Elle peut prendre en compte des sources diverses de variabilité environnementale comme la distribution des surfaces aquatiques et terrestres à des échelles régionale et continentale (d'après Chahine, 2011). Elle fournit comme informations les tendances temporelles des concentrations et des transferts de produits chimiques entre les compartiments. Les processus pris en considération dans le modèle sont l'application agricole, l'advection entrante et sortante dans l'air ou l'eau, les échanges entre les compartiments et la dégradation dans les quatre compartiments majeurs. **Les modèles de niveau IV peuvent être utilisés pour analyser l'effet de l'émission saisonnière de PPP sur les niveaux de concentrations atmosphériques (op. cit.).**

Utilisation des modèles de fugacité de Mackay & Paterson (1981)

Calamari et al., 1987 : ajout d'un compartiment végétal dans le modèle de fugacité de niveau I

Référence

- Calamari, D., M. Vighi, et E. Bacci. 1987. « The use of terrestrial plant biomass as a parameter in the fugacity model ». *Chemosphere* 16 (10): 2359-64. doi:10.1016/0045-6535(87)90293-1.

Identifiant l'absence de prise en compte du potentiel de bioaccumulation par les plantes comme une des limites majeures des modèles de fugacité, Calamari *et al.* (1987) modifient le modèle de niveau I par l'ajout d'un nouveau compartiment, la biomasse végétale terrestre, où la plante est considérée soit dans son entier soit séparément tenant compte alors des feuilles, du tronc et des racines. Aussi proposent-ils des équations différentes pour le calcul de la capacité de fugacité pour la plante dans son entier (une équation) ou pour les sous-compartiments racines, tiges/tronc et feuilles (trois équations). Ces équations sont cependant basées sur un faible nombre de données expérimentales sur un panel réduit de produits chimiques et de cultures et ne sont alors pas représentatives de la variété des plantes et des situations. Elles mériteraient, selon eux, d'être améliorées. Elles ont toutefois le mérite d'avoir été les premières formulées pour inclure les plantes dans les modèles multimédias. **L'utilité du concept de fugacité est par ailleurs soulignée pour fournir des informations sur le comportement des produits chimiques dans l'environnement et pour comparer les composés entre eux.**

Paterson, Mackay *et al.*, 1994 : prise en compte du compartiment végétal

Référence

- Paterson, S., D. Mackay, et C. McFarlane. 1994. « A Model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere ». *Environmental Science & Technology* 28 (13): 2259-66. doi:10.1021/es00062a009.

Paterson, Mackay *et al.* (1994) ont développé un modèle traitant de l'assimilation à partir du sol et de l'atmosphère des composés chimiques organiques dans trois compartiments de la plante : racines, tiges, feuilles. Les processus s'y référant sont la diffusion, le flux (*bulk flux*) des composés entre le sol et les racines, le transport dans la plante au niveau du phloème et les flux de transpiration entre les racines, les tiges et les feuilles, les échanges entre les feuilles et l'air, entre le sol et l'air, le métabolisme et la croissance. Sont inclus les transports entre l'air et le sol, les émissions optionnelles entre tous les compartiments, les flux entrants et sortants advectifs des composés dans l'air, la dégradation par des processus métaboliques et autres et la dilution linéaire de croissance des plantes.

Kishida *et al.*, 1990 : ajout des gouttelettes de pulvérisation dans l'air pour le modèle de fugacité de niveau IV

Référence

- Kishida, F., N. Takahashi, M. Matsuo, et H. Yamada. 1990. « A New Fugacity Model for Aerial Application of Pesticides. Part I. The Fate of a Pesticide in the "Spray Zone" and the "Adjacent Zones". » *Chemosphere* 21 (4-5): 627-45. doi:10.1016/0045-6535(90)90031-N.

Kishida *et al.* (1990) partent du constat que le modèle de fugacité n'est pas applicable pour les produits chimiques non gazeux comme les pesticides émis directement dans l'atmosphère, puisque les émissions E_1 initiées dans le compartiment air donnent lieu dans le modèle à une vaporisation immédiate et une distribution homogène du produit chimique dans l'air, ce qui diffère du comportement réel dans l'environnement. Quand un produit phytopharmaceutique est pulvérisé sur une forêt à partir par exemple d'un hélicoptère, la plupart des gouttelettes de pulvérisation restent dans l'air pendant un temps et tombent sur les feuilles des arbres, dans l'eau et dans le sol avec une évaporation et une dégradation faible mais stable. Kishida *et al.* (1990) modifient en conséquence le modèle de fugacité de niveau IV pour les applications aériennes de pesticides faites sur une forêt. Ils introduisent

alors au modèle les compartiments « gouttelettes » de pesticides et « forêts », les gouttelettes pulvérisées étant absorbées dans la zone de pulvérisation par la forêt, l'eau et le sol. Le modèle est étendu de manière à pouvoir considérer le devenir des pesticides dans et en dehors de la zone de pulvérisation après dérive des gouttelettes, désignées respectivement « zone de pulvérisation » et « zone adjacente ».

Ao et al., 2009 : confrontation niveau IV et données isomères HCH

Référence

- Ao, Jiangting, Jingwen Chen, Fulin Tian, et Xiyun Cai. 2009. « Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River basin, China ». *Chemosphere*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.085>.

Ao et al. (2009) ont établi un modèle de fugacité de niveau IV pour simuler les changements dynamiques des concentrations et des flux de transfert des isomères HCH (hexachlorohexane, pesticides organochlorés) entre les compartiments adjacents dans le cours inférieur du bassin du fleuve jaune en Chine entre 1952 et 2010. Les concentrations prédites dans les quatre principaux compartiments air, eau, sol et sédiments dans le temps ont été confrontées aux concentrations observées. La variation temporelle prédite a été observée. Les processus de transfert dominant entre les compartiments adjacents ont été déterminés. Le modèle de fugacité de niveau IV a réussi à reproduire la tendance sur le long terme des isomères HCH dans l'environnement du cours inférieur du bassin du fleuve jaune.

Batiha et al., 2009 : composés organiques non volatils dans niveau III

Référence

- Batiha, M. A., A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Z. Fisal, W. R. Wan Daud, et M. M. Batiha. 2009. « Modeling the Fate and Transport of Non-Volatile Organic Chemicals in the Agro-Ecosystem: A Case Study of Cameron Highlands, Malaysia ». *Process Safety & Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B* 87 (2): 121-34. doi:10.1016/j.psep.2008.09.001.

Batiha et al. (2009) ont développé un modèle de fugacité de niveau III pour les produits chimiques de type 2 (non volatiles) qui puisse être utilisé comme outil de prédiction du devenir et du transport dynamique de composés organiques non volatiles (CONV) dans un agro-système. Aux quatre compartiments environnementaux (air, eau, sol, sédiments), a été ajouté le compartiment « végétation » composé de deux sous-compartiments, la partie végétale au-dessus du sol et les racines. Le modèle a été paramétré pour la région des Hautes terres Cameron en Malaisie et a tourné avec un taux d'émission dans l'air de 1kg/h pour trois produits phytopharmaceutiques, le mancozeb, le spinosad et le chlorosulfuron. Les résultats des simulations avec ou sans le compartiment végétation ont été comparés pour montrer l'effet de la végétation sur le devenir des CONV.

Koprivnjak & Poissant, 1997 : évaluation du modèle ChemCAN basé sur le modèle de fugacité de niveau III

Référence

- Koprivnjak, J. F., et L. Poissant. 1997. « Evaluation and application of a fugacity model to explain the partitioning of contaminants in the St. Lawrence River Valley ». *Water, air, and soil pollution*, juillet.

Koprivnjak & Poissant évaluent le modèle canadien ChemCAN, un modèle de devenir des produits chimiques au Canada, développé à partir du modèle de fugacité de niveau III. Ils confrontent les concentrations prédites par le modèle avec les concentrations mesurées. Ils observent un bon accord pour l'alpha HCH, le lindane, le DDT et le phénanthrène. Pour le pyrène, les concentrations dans l'air sont en accord mais les concentrations dans l'eau présentent une erreur d'un facteur 20. Le modèle peut être utilisé pour prédire des émissions

à partir des concentrations connues dans l'air et dans l'eau. L'importance des paramètres d'entrée varie selon les composés dont log K_{ow} propriété physico-chimique de grande importance (coefficient de partage octanol-eau des composés).

Koblizkova et al., 2009

Référence

- Koblizkova, M., P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, et J. Klanova. 2009. « Soil Burdens of Persistent Organic Pollutants: Their Levels, Fate, and Risks. Part IV. Quantification of Volatilization Fluxes of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Contaminated Soil Surfaces. » *Environmental Science & Technology* 43 (10): 3588-95. doi:10.1021/es9003944.

Koblizkova et al. (2009) déterminent en chambre de volatilisation les flux de polychlorobiphényles (PCB) et de pesticides organochlorés (13 composés, niveaux de concentration de 3 à 5, 2 teneurs différentes de carbone organique des sols, 2 vitesses du vent). Ils comparent les valeurs mesurées avec celles prédites par le modèle de fugacité. En général, la volatilisation est sous-estimée pour les composés à forte masse moléculaire et les sols ayant une teneur en matière organique élevée.

Paraíba et al., 2007

Référence

- Paraíba, L. C., L. P. de M. Plese, L. L. Foloni, et J. M. Carrasco. 2007. « Simulation of the Fate of the Insecticide Carbofuran in a Rice Field Using a Level 4 Fugacity Model ». *Spanish Journal of Agricultural Research* 5 (1): 43-50.

Paraíba et al. (2007) posent la question de l'utilité du modèle de fugacité de niveau IV pour simuler le devenir environnemental de l'insecticide carbofuran employé sur les cultures de riz. Pour y répondre, ils simulent la distribution dynamique du carbofuran entre l'air, l'eau, les plants de riz et le sol et indiquent la qualité préférentielle selon le compartiment. Ils confrontent alors les concentrations simulées et les concentrations mesurées dans l'eau et dans le sol. Les valeurs de concentration simulées apparaissent supérieures.

Dijkman et al., 2012: utilisation dans un modèle d'inventaire d'ACV

Références :

- Birkved, M., et M. Z. Hauschild. 2006. « PestLCI—A Model for Estimating Field Emissions of Pesticides in Agricultural LCA ». *Ecological Modelling* 198 (3-4): 433-51. doi:10.1016/j.ecolmodel.2006.05.035.
- Dijkman, T. J., M. Birkved, et M. Z. Hauschild. 2012. « PestLCI 2.0: a second generation model for estimating emissions of pesticides from arable land in LCA ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 17 (8): 973-86. doi:10.1007/s11367-012-0439-2.
- Dijkman, T. J. 2013. « Modelling of pesticide emissions for Life Cycle Inventory analysis: model development, applications and implications. » PhD Thesis, Technical University of Denmark.

Enfin, le modèle d'inventaire des flux de pesticides au champ PestLCI utilise un modèle de fugacité de niveau III basé sur le modèle de sol de surface de Mackay (2001) pour estimer la volatilisation depuis les sols.

3.1.2.3 Modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère

Nous distinguons les pertes pendant l'application et en post-application. Il est à noter que peu de modèles intègrent à la fois ces deux sources d'émissions (Raupach et al., 2001). C'est d'autant plus vrai que les modèles proposent une représentation fine des processus.

Pertes à l'application

Références à explorer

- Berg, F. van den, R. Kubiak, W. G. Benjey, M. S. Majewski, S. R. Yates, G. L. Reeves, J. H. Smelt, et A. M. A. van der Linden. 1999. « Emission of Pesticides into the Air ». Édité par H. F. G. van Dijk, W. a. J. van Pul, et P. de Voogt. *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1-4): 195-218. doi:10.1023/A:1005234329622.

- Bird, L., S. G. Perry, S. L. Ray, M. E. Teske, et P. N. Scherer. 1997. « An evaluation of AgDrift 1.0 model for use in aerial applications. » National Exposure Research Laboratory, US EPA, Athens, GA, USA.
- Brun, J.-M. 2007. « Modélisation à complexité réduite de la dérive. » Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
- Gil, Y., et C. Sinfort. 2005. « Emission of Pesticides to the Air during Sprayer Application: A Bibliographic Review. » *Atmospheric Environment* 39 (28): 5183-93. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.05.019.
- Holterman, H. J., J. C. van de Zande, H. A. J. Porskamp, et J. F. M. Huijsmans. 1997. « Modelling spray drift from boom sprayers ». *Computers and Electronics in Agriculture* 19 (1): 1-22. doi:10.1016/S0168-1699(97)00018-5.
- Holterman, H. J. 2001. « Druppeldrift en verdamping tijdens de toediening van gewasbeschermingsmiddelen: Een eerste screening van veldproeven en modelberekeningen. » IMAG Nota P2001-29. Wageningen.
- Holterman, H. J., et J. C. van de Zande. 2003. « IMAG drift calculator v1.1: User manual. »
- Kaul, P., S. Gebauer, R. Neukampf, et H. Ganzelmeier. 1996. « Modeling of direct spray drift of plant protection products: field sprayers. » *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzbd.* 48 (2): 21-31.
- Mohammadi, B., et J.-M. Brun. 2006. « Similitude généralisée et modélisation géométrique à complexité réduite ». *Comptes Rendus Mécanique* 334 (10): 634-38. doi:10.1016/j.crme.2006.06.007.
- Sinfort, C. 2006. « Couplage entre recherche expérimentale et modélisation pour l'optimisation des procédés de pulvérisation agricole ». HDR, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00105765/document>.
- Bozon, N., et B. Mohammadi. 2009. GIS-based atmospheric dispersion modelling. *Applied Geomatics*, 1(3), 59-74.
- Chahine, A. Modélisation de La Dispersion Aérienne de Pesticides Des Échelles Locales Aux Échelles Régionales, Influence Des Aménagements et Quantification Des Niveaux D'exposition. Thèse de Doctorat. Université Montpellier 2; SupAgro Montpellier: Montpellier, 2011.
- Chahine, A.; Dupont, S.; Sinfort, C.; Brunet. Wind-Flow Dynamics over a Vineyard. *Boundary Layer meteorology*. 2014, pp 557–577.
- Charbonnier, E.; Ronceux, A.; Carpentier, A. S.; Soubelet, H.; Barriuso, E. Pesticides, Des Impacts Aux Changements de Pratiques., Editions Quae., Collection Savoir-Faire; 2015.

Les modèles⁷³ les plus communément rapportés pour prédire les mouvements de gouttelettes dans l'air durant l'application peuvent être distingués (1) les modèles *plume* et (2) les modèles de trajectoire de gouttelettes (Gil & Sinfort, 2005), estimant respectivement :

- (1) le déplacement du nuage de gouttelettes et la concentration du composé chimique à partir de conditions environnementales,
- (2) les mouvements et les positions des gouttelettes individuelles déterminés par des forces physiques externes.

Les modèles plume

Les modèles de dispersion atmosphérique sont principalement utilisés pour déterminer le déplacement et le dépôt des nuages de gouttelettes sur de moyennes ou grandes distances. A partir de cette méthode, peuvent être calculées les concentrations de PPP à n'importe quelle position géographique, tenant compte de facteurs variés comme les conditions atmosphériques et la caractérisation de la source. Le modèle le plus commun appliqué à la dispersion des particules pulvérisées est « plume gaussien ».

Les modèles de trajectoire de la gouttelette

Les modèles de trajectoire de la gouttelette sont préférentiellement utilisés pour observer la dérive sur de courtes distances, particulièrement en présence de surfaces ou d'objets non lisses comme les bordures et les fossés (Holterman *et al.*, 2003). Les gouttelettes de pulvérisation, considérées individuellement et comme étant de forme sphérique, sont soumises au cours de leur trajectoire à diverses forces qui affectent leur mouvement dans le champ de flux. Les forces de résistance ou forces aérodynamiques et la gravité sont les forces qui influencent le mouvement de la gouttelette.

Divers modèles de dérive existent comme par exemple AgDRIFT (Bird *et al.*, 1997), PEDRIMO (*Pesticide Drift Model*, Kaul *et al.*, 1996), IDEFICS (IMAG program for Drift

⁷³ Il existe aussi les modèles eulériens pour décrire et prédire la dispersion des polluants atmosphériques dans l'atmosphère.

Evaluation from field sprayers by computer simulation, Holterman *et al.*, 1997). Bien que ces modèles n'aient pas été développés pour évaluer la fraction de particules et de gouttelettes qui restent dans l'air et la phase gazeuse de la gouttelette de produit phytopharmaceutique formée par évaporation, Berg *et al.* (1999) estiment qu'ils pourraient être utilisés moyennant quelques ajustements pour estimer ces pertes. Toutefois, les experts dans le domaine pensent qu'actuellement, seules les estimations de pertes par évaporation de l'eau ne pourraient réellement être abordées.

A noter les travaux de Raupach *et al.* (2001) non développés ici, dont le modèle simule à la fois le dépôt sur des surfaces aquatiques par dérive sédimentaire et par dépôt gazeux de PPP volatilisé via un modèle Gaussien et appliqué au cas de l'endosulfan. Un modèle de complexité réduite (Brun, 2007) ainsi que le modèle de Chahine (2011) développé à partir de modèle de dynamique des fluides simulant la turbulence par la méthode LES (Large Eddy Simulation) sont décrits.

Modèle AgDRIFT (Bird *et al.*, 1997)

Référence

- Bird, L., S. G. Perry, S. L. Ray, M. E. Teske, et P. N. Scherer. 1997. « An evaluation of AgDrift 1.0 model for use in aerial applications. » National Exposure Research Laboratory, US EPA, Athens, GA, USA.

Le modèle AgDRIFT (version 2.1.1.), version modifiée du modèle AGDISP (*Agricultural DISPersal*), modèle lagrangien testé sur jeux de données, développé aux Etats Unis par le US Forest Service, est le fruit d'une coopération R&D entre EPA, le *US Department of Agriculture's Forest Service* et le *Spray Drift Task Force*⁷⁴. Il a été initialement développé par Bird *et al.* (1997 - Agricultural Research Services, Macon, MO, USA) pour étudier les effets de différentes variables sur le potentiel de dérive lors d'applications agricoles, dans l'objectif de développer des labels de PPP. L'application, les mélanges réalisés dans le réservoir et les données relatives à la météorologie, à l'environnement, au couvert végétal sont parmi les valeurs entrées par défaut dans le modèle. Le modèle permet en sortie de fournir des informations sur la quantité de composé déposé sur les surfaces adjacentes à l'aire d'application à différentes distances dans le sens du vent et sur la quantité de matériel présent dans l'air dans le sens du vent sous forme de gouttelettes ou de vapeur (distribution verticale de la pulvérisation). Bien que ce modèle ait été développé en premier lieu pour les applications par voie aérienne (avion + hélicoptère), il y a à présent 3 modes de calcul : aérien (modes agricole et forêt), pulvérisation en grandes cultures, pulvérisation en arboricultures. Dans le mode aérien, il a plusieurs "tiers". Le Tier I permet une évaluation globale et les Tier II et III font appel à un modèle plus détaillé. Pour les tiers plus élevés, des profils de concentrations dans l'air peuvent alors être obtenus. Pour les grandes cultures et l'arboriculture, seul le premier niveau est proposé. Il s'agirait cependant surtout de paramétrisations empiriques issues de résultats de mesures de dérive au sol (comm. pers. Carole Sinfort).

Modèle IDEFICS (Holterman *et al.*, 1997)

Références

- Holterman, H. J., J. C. van de Zande, H. A. J. Porskamp, et J. F. M. Huijsmans. 1997. « Modelling spray drift from boom sprayers ». *Computers and Electronics in Agriculture* 19 (1): 1-22. doi:10.1016/S0168-1699(97)00018-5.
- Holterman, H. J. 2001. « Druppeldrift en verdamping tijdens de toediening van gewasbeschermingsmiddelen: Een eerste screening van veldproeven en modelberekeningen. » IMAG Nota P2001-29. Wageningen.

Le modèle IDEFICS⁷⁵ est un modèle de trajectoire de la gouttelette développé aux Pays-Bas par Holterman *et al.* (1997) pour décrire la dérive de pulvérisation de produits

⁷⁴ www.epa.gov/

⁷⁵ IMAG program for drift evaluation for field sprayers by computer simulation.

phytopharmaceutiques appliqués au moyen d'un pulvérisateur à rampe conventionnel pour le traitement des cultures basses.

Le modèle IDEFICS est un modèle de marche aléatoire à 2/3 dimensions⁷⁶ qui décrit les trajectoires de gouttelettes produites successivement par une seule buse. Il est déterministe du fait que les mouvements des gouttelettes sont entièrement gouvernés par la force gravitationnelle et la force de résistance due à la résistance de l'air. Il calcule en fonction de la distance (voir Figure 11) :

- Principalement la distribution dans le sens du vent des gouttelettes déposées sur la parcelle traitée et hors de la parcelle traitée sur le sol (ou sur une surface aquatique) (de 0 à 15 m),
- Mais aussi la distribution verticale des gouttelettes encore présentes dans l'air.

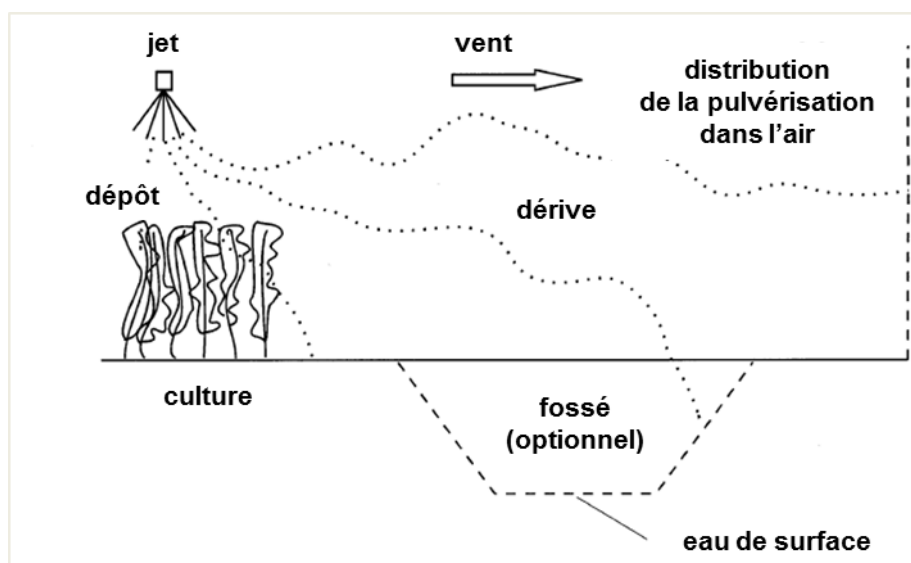


Figure 13 : Présentation du champ typique défini pour la simulation du modèle IDEFICS (d'après Holterman *et al.*, 1997)

Le modèle tient compte comme paramètres d'entrée des facteurs suivants liés au :

- Terrain : taille des cultures, en option : géométrie du fossé ;
- Pulvérisateur : type et taille des buses, pression du liquide, hauteur de la rampe, distance de la buse au bord dans le sens du vent des cultures, vitesse de circulation ;
- Conditions atmosphériques : vitesse du vent moyenne, intensité et stabilité de la turbulence, température de l'air et humidité relative.

Concernant la distribution verticale des gouttelettes dans l'air, l'évaporation de l'eau contenue dans la gouttelette est modélisée. Le taux d'évaporation dépend de la taille de la gouttelette, de la température de l'air et de l'humidité relative.

L'évaporation de l'eau s'accompagne d'une diminution graduelle du diamètre de la gouttelette. Après évaporation complète du contenu en eau, la particule sèche subsiste dans l'air temporairement avant de se déposer. FOCUS (2008) souligne sur ce point l'étude

⁷⁶ 3D en sortie de buse du fait de la prise en compte de l'influence de la vitesse de l'air entraîné par le vent puis 2D lorsque cet effet devient négligeable.

réalisée par Holterman en 2001⁷⁷ sur la fraction de produits phytopharmaceutiques émise pendant l'application, fraction qui n'est pas couverte par les tables de dérive⁷⁸. Utilisant le modèle de dérive IDEFICS, Holterman fait varier certains paramètres techniques et environnementaux tels que la hauteur de la rampe, l'angle du cône de pulvérisation, l'orientation du jet et l'humidité relative et montre ainsi l'influence de ces paramètres sur les pertes vers l'atmosphère. Pour chacune des simulations présentées dans le tableau ci-dessous, seul un paramètre a été modifié par rapport aux paramètres de référence.

Simulation réalisée	Fraction émise (% dose appliquée)	Augmentation relative (%)
Référence*	3,9	(0)
Rampe abaissée (0,3 m)	3,1	-21
Rampe surélevée (0,7 m)	4,7	21
Angle du cône au sommet de 90°	4	3
Angle du cône au sommet de 130°	4	3
T=10°C, HR=40%	4,8	23
T=10°C, HR=80%	1,9	-51
T=20°C, HR=40%	5,8	49
T=20°C, HR=80%	2,3	-41
Orientation de la buse horizontale (moyennée)	5,4	38
Orientation de la buse vers le haut verticalement	6,1	56
Orientation de la buse de 45° vers le haut (moyennée)	6,9	77

Tableau 28 : Simulations réalisées dans l'étude de la fraction évaporée de la pulvérisation (Holterman, 2003 com. pers., d'après FOCUS 2008)

*Référence :

Hauteur de la culture : 0,5 m.

Buse niveau moyen/fin BCPC

Vitesse du vent : 3 m/s.

Hauteur de la rampe : 0,5 m.

Angle au sommet : 110°

T : 15°C

Humidité relative (HR) : 60%

Orientation de la buse vers le bas verticalement

Conditions atmosphériques neutres

La fraction émise représente la fraction volumique totale de produits phytopharmaceutiques qui, en sortie de buse, perd son solvant par évaporation avant dépôt sur le sol ou les cultures.

L'effet du type de buse sur la fraction émise a également été étudié (voir tableau ci-dessous).

⁷⁷ Il s'agit d'une note de 19 pages en hollandaise dont l'intitulé pourrait être traduit en anglais par « Spray drift and evaporation during the application of plant protection products. A first screening of field trials and model computations » (Holterman, com. pers.).

⁷⁸ Les tables de dérive les plus connues ont été établies par Ganzelmeier *et al.* (1995) et Rautmann (2003) et ne tiennent compte que de la fraction déposée sur le sol à une certaine distance de la source.

Type de buse	Fraction émise (% dose appliquée)
XR11004*	3,3
Bcpc#1	10,8
Bcpc#2	3,8
Bcpc#3	1,9
Bcpc#4	1,0
Bcpc#5	0,7

Tableau 29 : Simulations réalisées dans l'étude de la fraction évaporée de la pulvérisation (Holterman, 2001) en fonction du type de buse utilisé

*Type de buse commune, en conditions climatiques modérées (15 °C, HR : 60%, vitesse du vent : 3 m/s)

Bcpc#1 : buse produisant des gouttelettes de taille très fine

Bcpc#2 : buse produisant des gouttelettes de taille fine à moyenne

Bcpc#5 : buse produisant des gouttelettes de taille très grossière

Utilisation du modèle IDEFICS

Linden et al., 2008 : utilisation des sorties du modèle pour le calcul de l'émission pendant l'application

Référence

- Linden, A. M. A. van der, J. G. Groenwold, R. Kruijne, R. Luttik, et R. C. M. Merkelbach. 2008. « Dutch Environmental Indicator for Plant Protection Products, Version 2: Input, Calculation and Aggregation Procedures ». Report 607600002/2008. RIVM. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607600002.pdf>.

Autre référence citée...

- Sarigiannis, D. A., P. Kontoroupi, E. S. Solomou, S. Nikolaki, et A. J. Karabelas. 2013. « Inventory of Pesticide Emissions into the Air in Europe ». *Atmospheric Environment* 75: 6-14.
doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.003.

Linden et al. (2008) se sont appuyés sur les sorties présentées ci-dessus du modèle IDEFICS (Tableau 29) ; ils ont repris notamment la fraction émise relative obtenue durant une pulvérisation classique faite au champ avec un pulvérisateur équipé de buses communes du type XR11004 dans des conditions climatiques modérées décrites ci-haut pour proposer un mode de calcul de l'émission⁷⁹ pendant l'application dans le cadre de l'indicateur environnemental hollandais mis au point pour les produits phytopharmaceutiques (NMI). L'équation proposée est la suivante :

$$E_{app,air} = f_{al}A$$

Avec

$E_{app,air}$: émission dans l'air durant l'application (kg/ha)

f_{al} : fraction de la dose perdue pendant l'application (0,03)

A : taux nominal pour une application simple (kg/ha)

Il est spécifié que la fraction émises pendant une pulvérisation faite au moyen d'un pulvérisateur à jet axial, comme cela est pratiqué dans les plantations d'arbres fruitiers ou dans les pépinières pourrait être plus élevée ; les données pour appuyer cette hypothèse manquent cependant.

Sarigiannis et al. (2013) ont par ailleurs repris l'équation formulée par Linden et al. (2008) pour intégrer une estimation de la émises de substances actives phytopharmaceutiques

⁷⁹ Les auteurs utilisent la terminologie « volatilisation pendant l'application », mais au vu du calcul, il semblerait que cela soit plutôt l'émission qui soit considérée (comprenant la dérive aérienne de fines gouttelettes et peut être aussi la volatilisation de la substance active depuis ces gouttelettes).

durant l'application dans l'inventaire d'émissions réalisé à l'échelle européenne pour l'année 2000.

Modèle à complexité réduite DRIFT-X (Brun, 2007 – Bozon et al., 2009)

Références

- Bozon, N., et B. Mohammadi. 2009. GIS-based atmospheric dispersion modelling. *Applied Geomatics*, 1(3), 59-74.
- Brun, J.-M. 2007. « Modélisation à complexité réduite de la dérive. » Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
- Mohammadi, B., et J.-M. Brun. 2006. « Similitude généralisée et modélisation géométrique à complexité réduite ». *Comptes Rendus Mécanique* 334 (10): 634-38. doi:10.1016/j.crme.2006.06.007.
- Sinfort, C. 2006. « Couplage entre recherche expérimentale et modélisation pour l'optimisation des procédés de pulvérisation agricole ». HDR, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00105765/document>.

S'appuyant sur la décroissance exponentielle de la concentration de produit dans la végétation, le modèle à complexité réduite calcule les flux verticaux (vers l'atmosphère) puis la dispersion horizontale de ces flux dans un plan horizontal, en fonction des conditions de vent et de la topographie du terrain (d'après Sinfort, 2006).

Les entrées du modèle sont alimentées par les données expérimentales provenant de l'étude sur la pénétration de la pulvérisation dans la végétation. Ce modèle s'appuie sur des fonctions analytiques.

Le modèle comprend trois niveaux qui correspondent à trois échelles : celle du pulvérisateur, celle de la végétation et celle du transport dans l'atmosphère (Sinfort, 2006). Le premier niveau décrit les flux d'air et de concentration émis par le pulvérisateur à l'aide de deux fonctions analytiques g_1 et g_2 . Le deuxième niveau représente le devenir du jet pulvérisé dans l'air et dans la végétation ce qui fournit les champs de vitesse et de concentration en trois dimensions dans la parcelle traitée. Les composantes verticales de ces deux champs permettent de calculer les quantités de produit transportées vers l'atmosphère. Ces quantités sont ensuite intégrées dans le temps pour alimenter le troisième niveau du modèle qui simule la dispersion du produit dans l'air. Ce troisième niveau calcule les répartitions de concentration de pesticide dans un plan horizontal. Partant du principe que le temps d'injection est très court par rapport au temps de déplacement du tracteur sur toute la parcelle, la concentration est transportée comme un scalaire passif et la description du jet est indépendante du temps. Ce modèle a été couplé à un Système d'Information Géographique (SIG) par Bozon et al. (2009) pour produire des cartes de dispersion des pesticides en 2D.

L'objectif de ce modèle est d'alimenter le modèle de niveau 3 qui prévoit la dispersion atmosphérique. L'intérêt a été souligné par Sinfort (2006) de l'utiliser au-delà pour comparer les émissions à partir de différents types de traitements et par exemple explorer les plages de quantités émises dans des conditions combinant un traitement, une conduite de vigne, un type de machine et un type de réglage. Mais pour ce faire, un travail approfondi sur la caractérisation des flux autour des pulvérisateurs ainsi que sur l'influence des réglages, semblait nécessaire.

Modèle LES (Chahine, 2011)

Références

- Chahine, A. Modélisation de La Dispersion Aérienne de Pesticides Des Échelles Locales Aux Échelles Régionales, Influence Des Aménagements et Quantification Des Niveaux D'exposition. Université Montpellier 2; SupAgro Montpellier: Montpellier, 2011.
- Chahine, A.; Dupont, S.; Sinfort, C.; Brunet. Wind-Flow Dynamics over a Vineyard. *Boundary Layer meteorology*. 2014, pp 557–577.
- Charbonnier, E.; Ronceux, A.; Carpentier, A. S.; Soubelet, H.; Barriuso, E. Pesticides, Des Impacts Aux Changements de Pratiques., Editions Quae.; Collection Savoir-Faire; 2015.

Une étude spécifique a porté sur la prévision de la dispersion aérienne de gouttelettes de pulvérisation à des échelles comprises entre celle de la parcelle et celle du paysage, dans le cas des traitements en vigne. La vigne est une culture en rang et l'interface entre vent et végétation a une forte influence sur la dispersion des gouttelettes. Le modèle évalue cette dispersion aussi bien à l'échelle des rangs qu'à l'échelle de la parcelle selon que la direction du vent est i) perpendiculaire aux rangs, ii) à 45° par rapport aux rangs ou iii) parallèle aux rangs. Une fois finement caractérisé le champ de vent à l'intérieur et au-dessus des rangs avec une échelle spatiale inférieure à l'échelle des rangs à l'aide du modèle ARPS (Advanced Regional Prediction System) basé sur une méthode LES (Large Eddy Simulation), une approche lagrangienne a été utilisée pour suivre la dispersion des gouttelettes de pulvérisation, en intégrant également la simulation du jet de pulvérisation en sortie de buse, jet de pulvérisation qui influence fortement la dispersion des gouttelettes dans les rangs. Enfin, une évaluation de la dispersion du nuage de pulvérisation à l'échelle de la petite région a été simulée grâce à un couplage avec les travaux issus de Brun (2007). Ce type de modélisation permet de tester l'effet de la structure de la vigne (densité de feuillage, ...) et du type de pulvérisateur sur la dispersion aérienne des pesticides. Le critère ici choisi a été défini comme la quantité de pesticide traversant le plan horizontal situé à 2.8 m au dessus des 3 premiers rangs en aval de l'injection. Il permet aussi de tester l'efficacité d'aménagements tels que les haies sur la limitation de la dérive. Ces travaux de modélisation sont génériques et pourraient être étendus à d'autres couverts (vergers, cultures basses, ...). Cependant, c'est un outil assez lourd à mettre en œuvre et dont la confrontation aux données est encore nécessaire.

Pertes en post-application

Modèle BAM (Jury et al., 1983a) : classes de volatilisation, K_H dépendant, incorporation dans le sol

Références

- Jury, W. A., W. J. Farmer, et W. F. Spencer. 1984. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: II. Chemical Classification and Parameter Sensitivity ». *Journal of Environmental Quality* 13: 567-72. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040012x.
 - o **Simplification du modèle de screening en séparant les produits chimiques entre les catégories volatilisation et mobilité**
- Jury, W. A., W. F. Spencer, et W. J. Farmer. 1983a. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description ». *Journal of Environmental Quality* 12 (4): 558-64.
 - o **Description du modèle et illustration de ses sorties pour deux pesticides, le lindane et le 2,4-D aux caractéristiques physico-chimiques différentes**
- ———. 1984a. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: III. Application of Screening Model. » *Journal of Environmental Quality* 13: 573-79. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040013x.
 - o **Illustration de l'utilisation du modèle de screening sur 35 produits chimiques (pesticides et autres)**
- ———. 1984b. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: IV. Review of Experimental Evidence ». *Journal of Environmental Quality* 13: 580-86. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040014x.
 - o **Examen des preuves expérimentales soutenant les hypothèses et les prédictions du modèle**

Conditions d'utilisation, paramètres d'entrée et sorties

Le modèle BAM, "*Behavior Assessment Model*", est un modèle de transport développé par Jury *et al.* en 1983 pour décrire les mouvements de convection⁸⁰ et de diffusion⁸¹ dans le sol d'un produit chimique organique incorporé uniformément à une profondeur donnée du sol et leur dissipation par dégradation et volatilisation. Il s'agit d'un modèle 1D, mécaniste et déterministe basé sur l'équation pronostique de convection-dispersion présentée ci-après et ayant pour paramètres d'entrée le coefficient de partage du carbone organique K_{oc} (en m^3/kg), la constante de Henry K_H (sans unité) et le taux de dégradation ou la durée de demi-vie du pesticide dans le sol $DT50_{sol}$ (en jour).

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = - \frac{\partial J_s}{\partial z} - \mu C_T$$

Équation 34 : équation pronostique de convection-dispersion

Avec

C_T : concentration en pesticide toutes phases confondues (liquide, solide, gazeuse) dans le sol (g/m^3)

J_s : flux de pesticide en surface ($g/m^2/jour$)

μ : taux de dégradation ($/jour$)

t : temps (jour)

z : profondeur du sol (m)

Partant de l'hypothèse d'un flux d'eau constant et de propriétés du sol uniformes (évoquées ci-dessous) est tirée de cette équation une solution analytique pour la concentration totale $C_T(z, t)$ et pour le flux de volatilisation $J(0, t)$. Ce modèle permet en sortie (1) de décrire le profil vertical de concentration en pesticide dans le sol et les flux de volatilisation en fonction du temps, à partir desquels le flux cumulé peut être estimé, et (2) de classer les pesticides selon leur volatilisation et leur persistance. Différents modes de calcul des flux de volatilisation sont présentés par Jury *et al.* (Jury, Farmer & Spencer, 1984) s'il y a ou non évaporation de l'eau et selon la présence ou non d'une couche limite atmosphérique d'épaisseur d (voir équations ci-dessous).

Cas 1 : pas d'évaporation d'eau $E = 0$

- Pas de résistance de la couche limite atmosphérique

$$J_{v1} = C_o (D_E/\pi t)^{1/2}$$

Équation 35 : Calcul du flux de volatilisation dans le modèle BAM des composés actifs incorporés dans le sol ($E = 0$, pas de résistance de la couche limite atmosphérique)

Avec

$$D_E = \frac{D_G^a K_H (\phi - \theta)^{10/3} + D_L^w \theta^{10/3}}{\phi^2 [Q_b f_{oc} K_{oc} + \theta + (\phi - \theta) K_H]}$$

- En présence d'une couche limite atmosphérique d'épaisseur d

⁸⁰ La convection-dispersion est, pour reprendre la définition de Calvet (2005 : 170-171), un « processus complexe qui combine le transport des solutés par l'écoulement de l'eau (**convection**) et la répartition du soluté dans le milieu où l'écoulement a lieu (**dispersion**) ».

⁸¹ Tenant compte de la diffusion en phase gazeuse du pesticide, basée sur le coefficient de diffusion de la molécule de pesticide dans l'air, et la diffusion en phase aqueuse du pesticide.

$$J_{v2} = \frac{C_0 D_G^a K_H}{d[\rho_b f_{oc} K_{oc} + \theta + (\phi - \theta) K_H]}$$

Équation 36 : Calcul du flux de volatilisation dans le modèle BAM des composés actifs incorporés dans le sol (E = 0, présence d'une couche limite atmosphérique)

Cas 2 : avec évaporation d'eau (E ≠ 0)

$$J_{v3} = C_0 \frac{E}{[\rho_b f_{oc} K_{oc} + \theta + (\phi - \theta) K_H]}$$

Avec

$$E = \frac{[D_{wv}^a \rho_{wvs} (1 - RH)]}{2 \rho_{wL} d}$$

Avec

C_0 : concentration initiale dans le sol (g/m³)
 d : épaisseur de la couche limite atmosphérique (m)
 D_G^a : coefficient de diffusion gazeuse dans l'air (m²/jour)
 D_G^a : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m²/jour)
 D_E : coefficient de diffusion dans le sol effectif (m²/jour)
 D_L^w : coefficient de diffusion liquide dans l'eau (m²/jour)
 E : évaporation de l'eau
 f_{oc} : fraction de carbone organique du sol
 J_{v1}, J_{v2} : flux de volatilisation (g/m²/jour)
 K_H : constante de Henry (sans unité)
 K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique (m³/kg)
 ϕ : porosité du sol (m³/m³)
 RH : humidité relative
 ρ_b : densité du sol (kg/m³)
 ρ_{wL} : densité de l'eau liquide
 ρ_{wvs} : densité de la vapeur d'eau saturée
 t : temps après l'application (jours)
 θ : teneur en eau volumique dans le sol (m³/m³)

Ce modèle a en effet été conçu par ses développeurs comme un modèle de screening destiné à établir des classes de produits chimiques selon leur susceptibilité aux différentes voies de dispersion dans le sol et dans l'air (lessivage, dégradation, volatilisation) dans des conditions pédologiques et environnementales types données. Aussi, les simulations de ce modèle n'ont pas pour ambition de prédire la distribution de la concentration d'un produit chimique dans un champ mais simplement de grouper les produits chimiques selon leur comportement mis en avant par les tests de screening environnementaux.

Classification du « potentiel de volatilisation » des pesticides

Dans les tests de screening réalisés pour la volatilisation, chaque produit chimique est appliqué à une concentration uniforme fixée par l'utilisateur à une profondeur standard du sol, dans un sol présentant des propriétés uniformes telles que la teneur en eau (par ex. θ : 0,30 m³/m³), la densité du sol (par ex. ρ_b : 1350 kg/m³) et la fraction de carbone organique du sol (par ex. f_{oc} : 0,0125). La volatilisation du produit chimique est alors permise à travers une couche limite atmosphérique stagnante connectant le sol et l'air (voir représentation du sol et de la surface du sol, Figure 12) ; elle est accompagnée ou non par une évaporation de l'eau. La présence de cette couche limite, dans laquelle le transport du produit chimique gazeux comme celui de la vapeur d'eau se fait par diffusion moléculaire, constituerait une barrière au

transfert de pesticide vers l'atmosphère (Bedos, 2000c). Ce concept de couche limite en surface du sol a été repris par la suite et intégré dans des modèles numériques comme PRZM-2⁸², PESTLA⁸³ ou PELMO⁸⁴.

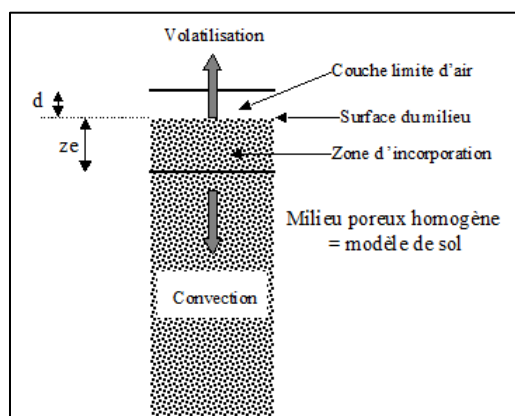


Figure 14 : Représentation du sol et de la surface du sol dans le modèle BAM (Calvet, 2005)

Avec d : épaisseur de la couche limite d'air, ze : épaisseur de la couche du sol

Le modèle BAM classe les pesticides et autres produits organiques volatils en trois catégories selon la valeur de la constante de Henry K_H et propose ainsi dans des conditions environnementales données un mode de hiérarchisation des substances actives. Trois catégories sont distinguées :

- **Catégorie I**, regroupant les substances très volatiles présentant un $K_H \gg 2,5 \cdot 10^{-5}$
- **Catégorie II**, regroupant les substances intermédiaires présentant un $K_H \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$
- **Catégorie III**, regroupant les substances peu volatiles présentant un $K_H \ll 2,5 \cdot 10^{-5}$

Le tableau ci-dessous résume les différences de comportement de volatilisation des pesticides selon leur appartenance à la catégorie I ou à la catégorie III ; les pesticides de catégorie II, non décrits ici, présentent un comportement de volatilisation intermédiaire.

	Catégorie I		Catégorie III	
D_E	Diffusion gazeuse		Diffusion aqueuse	
Evaporation	E=0	E≠0	E=0	E≠0
K_H	$K_H^2/K_d \gg 9,10^{-8}$	$\gg 2,65 \cdot 10^{-5}$	$K_H^2/K_d \ll 9,10^{-8}$	$\ll 2,65 \cdot 10^{-5}$
f(temps)	↘	↘	↗	↗
θ ↗	↘	↘	→	↘
f_{oc} ↗	↘	↘	↘	↘
d ↗	→	→	↘	↘
Etape limitante	<u>Sol :</u> $J_v \propto f(C_o, a, K_H, K_{oc}, f_{oc}, t)$	<u>Sol :</u> $J_v \propto f(C_o, a, K_H, K_{oc}, f_{oc}, t)$	<u>CL :</u> $J_v \propto f(C_o, K_H, K_{oc}, f_{oc}, d)$	Accumulation en surface

Tableau 30 : Différences de comportement de volatilisation des pesticides de catégorie I et de catégorie III (Bedos, 2000c)

⁸² Version 2 du *Pesticide Root Zone Model* (Carsel, 1984).


⁸³ *PESTicide Leaching and Accumulation model* (Berg, 1992; Berg Smelt *et al.*, 1999).

⁸⁴ *PEsticide Leaching MOdel* (Klein, 1995).

a : fraction de l'espace poral occupé par l'air
 C_0 : concentration initiale (g/m^3)
 CL : couche limite
 d : épaisseur de la couche limite atmosphérique (m)
 D_E : coefficient de diffusion effective (m^2/d)
 E : taux d'évaporation (mm/jour)
 f_{oc} : fraction de carbone organique du sol (sans unité)
 J_v : flux de volatilisation ($\text{g/m}^2/\text{jour}$)
 K_d : coefficient linéaire d'adsorption (L/kg)
 K_H : constante de Henry (sans unité)
 K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique (m^3/kg)
 θ : teneur en eau (m^3/m^3)

Quelques observations générales sur le comportement de volatilisation des pesticides de catégories I et III peuvent être faites quant à l'influence de l'évaporation de l'eau sur le flux de volatilisation et l'évolution de ce flux au cours du temps :

- Pour les substances de catégorie III (comme pour celles de catégorie II), lorsqu'il y a évaporation de l'eau, la volatilisation, bien que faible au départ, augmente avec le temps ; les substances, s'accumulant en surface du sol, partent peu à peu vers l'atmosphère. En absence d'évaporation de l'eau, la volatilisation diminue lentement dans le temps ;
- Pour les substances de catégorie I, la volatilisation, bien que plus importante au départ, diminue dans le temps, avec ou sans évaporation de l'eau ; les substances ne s'accumulent pas en surface lorsqu'il y a évaporation de l'eau.

 La durée du processus de volatilisation est plus importante pour les substances de catégorie III que pour celles de catégorie I.

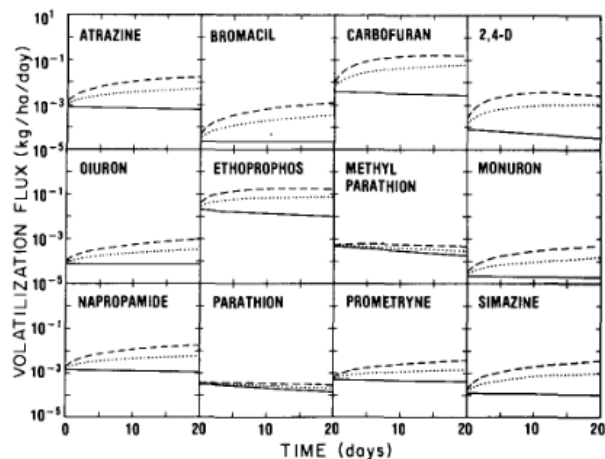


Fig. 3—Volatilization flux vs. time for chemicals used in the screening test. Standard conditions used are: $f_{oc} = 0.0125$; $\Theta = 0.3$; $L = 10$ cm; $E = 0$ (solid curve), $E = 2.5$ mm/d (dotted curve), and $E = 5.0$ mm/d (dashed curve).

Composés de catégories II et III ($K_H \leq 2,5 \cdot 10^{-5}$)

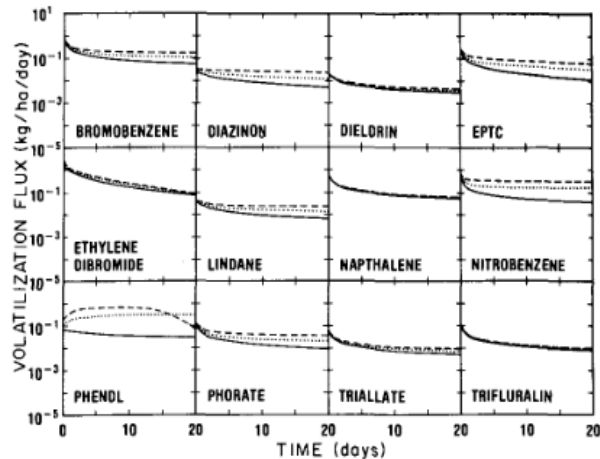


Fig. 4—Volatilization flux vs. time for chemicals used in the screening test. Standard conditions used are: $f_{oc} = 0.0125$; $\Theta = 0.3$; $L = 10$ cm; and $E = 0$ (solid curve), $E = 2.5$ mm/d (dotted curve), and $E = 5.0$ mm/d (dashed curve).

Composés de catégorie I pour lesquels l'évaporation influence la volatilisation

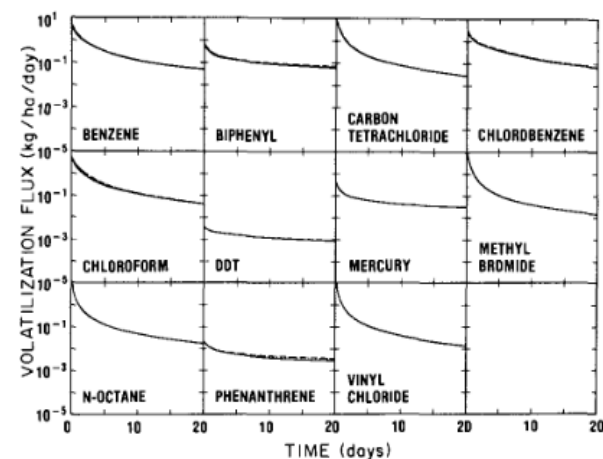


Fig. 5—Volatilization flux vs. time for chemicals used in the screening test. Standard conditions used are: $f_{oc} = 0.0125$; $\Theta = 0.3$; $L = 10$ cm; $E = 0$ (solid curve), $E = 2.5$ mm/d (dotted curve), and $E = 5.0$ mm/d (dashed curve).

Composés de catégorie I pour lesquels l'évaporation n'influence pas la volatilisation

Graphes 4, 5 et 6 : courbes de flux de volatilisation des composés de catégories I, II et III (Jury *et al.*, 1984b)

Utilisations du modèle de BAM

Spencer, Cliath et al., 1988 ; Spencer & Cliath, 1990 : test du modèle BAM en conditions contrôlées et au champ

Références

- Spencer, W. F., M. M. Cliath, W. A. Jury, et Lian-Zhong Zhang. 1988. « Volatilization of Organic Chemicals from Soil as Related to Their Henry's Law Constants. » *Journal of Environmental Quality* 17 (3): 504-9.
- Spencer, W. F., et M. M. Cliath. 1990. « Movement of Pesticides from Soil to the Atmosphere. » In *Long Range Transport of Pesticides.*, par D. A. Kurtz, 1-16. Lewis Publ.

Spencer, Cliath et al. (1988) et Spencer & Cliath (1990) ont testé le modèle BAM (1) en 1988 en conditions contrôlées (chambre de volatilisation) pour deux produits phytopharmaceutiques au K_H différant largement, le prometon (catégorie III) et le lindane (catégorie I) puis (2) en 1990 au champ pour le triallate (catégorie I), le napropamide (catégorie II), le prometryn (catégorie II) et le prometon (catégorie III). Ils concluent à une concordance, au niveau notamment des tendances de comportement de volatilisation selon le K_H des composés, entre les prédictions du modèle et les mesures faites de pertes par volatilisation et d'accumulation en surface.

Spencer, Cliath et al. (1988) soumettent cependant l'idée, pour obtenir des prédictions plus précises, d'intégrer dans le modèle de volatilisation une isotherme d'adsorption non linéaire⁸⁵ ; dans le cas où la couche limite atmosphérique est suffisamment large et lorsqu'il y a évaporation de l'eau, l'accumulation de pesticides peut être suffisante pour changer le coefficient d'adsorption (K_d).

Chérif, 1997 (cité par Bedos, 2000c) : comparaison flux mesurés et flux estimés par le modèle BAM

Référence

- Chérif, S. 1997. « Etude en laboratoire des cinétiques de volatilisation des pesticides épandus sur un sol et application à un modèle théorique. » Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 194p.

Cité par...

- Bedos, C. 2000. « 3. Transfert de pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis le sol ou la plante : synthèse bibliographique des modèles existants. » Rapport interne. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.

Dans ce travail de thèse, est simulée la volatilisation de quatre produits phytopharmaceutiques, l'atrazine (catégorie de Jury III), le lindane (catégorie I), l'isoproturon (catégorie III) et la trifluraline (catégorie I), adsorbés dans la phase solide du sol étudié sous différents états (sol sec ; à humidité constante ; lors d'un dessèchement du sol). Les flux obtenus sont confrontés aux flux mesurés en laboratoire (chambre de volatilisation). Diverses modifications apportées au modèle BAM ont été relevées par Bedos (2000c) comme :

- Une prise en compte de différents coefficients de diffusion dans l'air ou dans l'eau (D^{air} et D^{eau}) selon les pesticides (introduction de la masse molaire),
- Une actualisation des coefficients de partage K_d et K_H ,
- Une évolution des paramètres caractéristiques du sol avec le temps pour $E \neq 0$ (réajustement toutes les 24 h),
- Une modification du calcul de l'épaisseur d de la couche limite atmosphérique à diffusion moléculaire.

⁸⁵ Le modèle BAM s'appuie sur l'hypothèse que les isothermes d'adsorption reliant les concentrations liquides et adsorbées sont linéaires.

Yates, 1993 : utilisation du modèle BAM dans un modèle de transport

Référence

- Yates, S. R. 1993. « Determining off-Site Concentrations of Volatile Pesticides Using the Trajectory-Simulation Model. » *Journal of Environmental Quality* 22 (3): 481-86.

Un modèle de transport décrivant le devenir des pesticides volatiles dans l'environnement a été développé par Yates (1993) pour extraire en sortie les concentrations dans l'eau du sol, les taux de volatilisation à la surface, les concentrations des pesticides dans l'atmosphère au-dessus du champ et la concentration atmosphérique à des distances spécifiées dans le sens du vent du champ. Celui-ci combine le modèle BAM, des données expérimentales décrivant la vitesse du vent en fonction de la distance du sol et un modèle de transport atmosphérique.

Wolters, Kromer *et al.*, 2002 ; Wolters, 2003: comparaison entre les flux mesurés en soufflerie et les flux estimés à partir du modèle de BAM ou des méthodes d'estimation de Smit *et al.* ou de Woodrow

Références

- Wolters, A., T. Kromer, V. Linnemann, H. Ophoff, A. Stork, et H. Vereecken. 2002. « Volatilization of [14C]fluoranthene and [14C]diflufenican after Soil Surface Application under Field-like Conditions: Measurement and Comparison with Different Model Approaches. » *Agronomie* 22 (4): 337-50. doi:10.1051/agro:2002016.
- Wolters, A. 2003. « Pesticide Volatilization from Soil and Plant Surfaces: Measurements at Different Scales versus Model Predictions ». Schwalmthal (Nordrhein-Westfalen): Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Wolters, Kromer *et al.* (2002) ont procédé à plusieurs comparaisons des mesures de volatilisation faites en soufflerie pour le fluoranthène (HAP, catégorie I) et le diflufenican (herbicide, catégorie III) avec les prédictions faites à partir du modèle de BAM et des méthodes d'estimation de Smit *et al.* (1997) et de Woodrow *et al.* (1997). Ils notent alors une prédiction non satisfaisante du modèle BAM du taux de volatilisation immédiatement après l'application, qu'ils lient aux hypothèses simplifiées du modèle (isotherme d'adsorption linéaire, dégradation suivant une cinétique d'ordre 1, conditions stables), ne permettant de refléter les conditions non équilibrées au stage initial de l'expérimentation.

Bedos & Loubet, 2010 : comparaison entre le modèle BAM et le modèle Volt'Air-Pesticides

Référence

- Bedos, C., et B. Loubet. 2010. « Projet PHAR Pesticides: hiérarchisation pour les Agro-Ressources INERIS/Région Picardie ». Rapport final. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.

Bedos & Loubet (2010) ont comparé le modèle BAM au modèle mécaniste Volt'Air-Pesticides⁸⁶ décrit plus loin afin de tester la fiabilité de la classification proposée par BAM dans des conditions pédoclimatiques données pour son usage dans un outil de hiérarchisation des produits phytopharmaceutiques préoccupant pour la santé humaine et l'environnement, l'outil Sph'Air décrit précédemment. Pour ce faire, 3 scénarios pédoclimatiques correspondant aux principales périodes de traitements phytopharmaceutiques en région Picardie (mars, juin et octobre), pour l'année 2008, ont été construits. Les flux cumulés ont été estimés sur les 7 jours suivant l'application pour les pesticides figurant dans les listes établies en 2002 et 2006 par le Service Régional de la Protection des Végétaux.

⁸⁶ Bedos *et al.*, 2009.

En conclusion, les auteurs observent un bon accord entre les flux cumulés estimés avec les deux modèles. Ils observent cependant un flux plus élevé pour Volt'Air-Pesticides de l'ordre de 2 à 3 fois en moyenne. Ces différences de flux pourraient venir du choix de la profondeur d'enfouissement du pesticide à l'application ainsi que de l'épaisseur de la couche limite atmosphérique et du taux d'évaporation de l'eau fixés dans le modèle BAM. Les auteurs notent également que les rangs obtenus avec BAM et avec Volt'Air-Pesticides sont similaires. La seule différence observée concerne les rangs élevés attribués aux composés les moins volatiles ; BAM calculant des flux de volatilisation très faibles alors que Volt'Air-Pesticides estime des flux nuls, les rangs attribués seront différenciés pour BAM et identiques pour Volt'Air. Il est à noter par ailleurs que le module d'équilibre physico-chimique de BAM est utilisé dans le modèle Volt'Air.

Limites

La principale limite mise en avant en 2008 par le groupe de travail FOCUS Air sur les pesticides dans l'air à l'égard du modèle BAM est qu'il **considère uniquement les émissions de pesticides à partir d'un sol nu et qu'il ne peut alors pas être utilisé dans l'estimation du processus de volatilisation des pesticides en post-application à partir des plantes.**

D'autres limites méritent cependant d'être évoquées. Tout d'abord, le modèle BAM ne tenant pas compte des transferts de chaleur et considérant le contenu en eau du sol constant, **son application est restreinte aux conditions humides** (Calvet, 2005). Par ailleurs, parmi les processus physico-chimiques et biologiques pouvant avoir une influence sur les mouvements de pesticides dans le sol, le modèle BAM ne prend pas en compte la dispersion hydrodynamique et l'absorption par les plantes (*op. cit.*). Il ne permet pas de décrire les variations saisonnières et diurnes des flux de volatilisation. De plus basé sur des hypothèses simplificatrices (notamment isotherme d'adsorption linéaire, dégradation de cinétique de premier ordre, conditions stables, concentration dans l'air nulle au départ), le modèle n'est pas représentatif des conditions particulières au champ.

Fiche mémo - test de screening de la volatilisation – modèle BAM

Domaine de validité :

- Mode d'application : application par incorporation dans le sol
- Dosage fixé
- Conditions pédologiques et environnementales types données (T, HR, f_{oc} , θ , E)
- Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application à partir d'un sol nu

Paramètres d'entrée :

- Coefficient de partage du carbone organique K_{oc}
- Constante de Henry K_H
- Taux de dégradation ou durée de demi-vie dans le sol $DT_{50_{sol}}$

Sorties :

- Flux de volatilisation au cours du temps ($g/m^2/jour$) et flux cumulé
- Trois catégories de volatilisation des pesticides selon leur K_H

Limites :

- Limites des conditions d'application : estimation des flux de volatilisation à partir d'un sol nu humide, dans des conditions standards, pour un classement des produits phytopharmaceutiques selon leur comportement
- Processus et variables non pris en compte :
 - o transferts de chaleur

- dispersion hydrodynamique
- absorption par les plantes
- variations saisonnières et diurnes
- Modèle non représentatif des conditions particulières au champ (ex : présence d'un couvert végétal, pédoclimat, pratiques agricoles)

Tableau 31 : Test de screening de la volatilisation dans le modèle BAM – fiche mémo

Pour pouvoir décrire les observations faites d'une variation diurne des flux, la modélisation de la volatilisation doit se faire à une échelle temporelle adéquate, avec une prise en compte des changements de conditions environnementales associées (humidité du sol, température...) et des processus clefs importants (lixiviation, transformation, pénétration dans la plante). Telle est l'approche choisie dans le modèle PEM (Pesticide Emission Model) (Scholtz *et al.*, 2002a et 2002b) et le modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos *et al.*, 2009).

Modèle PEM (Scholtz *et al.*, 2002a et 2002b) : volatilisation (depuis sol, plante), application en surface/incorporation dans le sol

Références

- Scholtz, M. T., et E. C. Voldner. 1992. « Estimation of pesticide emissions to the air resulting from agricultural applications. » In *Atmospheric Chemistry: Proceedings of the 9th World Clean Air Congress and Exhibition*, 12 pp. Montreal, Canada: Air and waste management association.
- Scholtz, M. T., C. F. Slama, et E. C. Voldner. 1993. « Pesticide emission factors from agricultural soils. » In *Proceedings of the 86th Annual Meeting of Air & Waste Management Association (AWMA)*, 11 pp. Denver, Colorado.
- Scholtz, M. T., E. Voldner, A. C. McMillan, et B. J. van Heyst. 2002a. « A Pesticide Emission Model (PEM) Part I: Model Development. » *Atmospheric Environment* 36 (32): 5005-13. doi:10.1016/S1352-2310(02)00570-8.
- Scholtz, M. T., E. Voldner, B. J. van Heyst, A. C. McMillan, et E. Pattey. 2002b. « A Pesticide Emission Model (PEM) Part II: Model Evaluation. » *Atmospheric Environment* 36 (32): 5015-24. doi:10.1016/S1352-2310(02)00571-X.

Le modèle PEM (*Pesticide Emission Model*) a été développé au Canada par Scholtz *et al.* (2002a et 2002b) pour décrire la volatilisation de substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques appliqués au champ, en surface sur le sol ou les couverts végétaux ou incorporés dans le sol. Il a pour vocation de fournir ainsi aux modèles météorologiques de transport de polluants dans l'atmosphère une estimation des taux d'émissions par volatilisation de ces substances en lien avec les conditions météorologiques.

PEM est un modèle 1D mécaniste basé sur une solution numérique d'équations dynamiques décrivant l'advection et la diffusion de chaleur, d'humidité et de substances actives phytopharmaceutiques dans la colonne du sol, pour des sols nus ou couverts, et les échanges à la surface du sol avec l'atmosphère via le transfert de chaleur, l'évapotranspiration et la volatilisation. PEM est issu du couplage d'un modèle de sol avec une couche limite atmosphérique et un sous-modèle de végétation simple. Les pas de temps utilisés sont de 20 min. Le sol est divisé en 49 niveaux verticaux espacés de façon variable sur 2 m de profondeur avec la résolution la plus fine (0,002 m) pour les 6 couches les plus proches de la surface du sol. La diffusion et l'advection horizontales sont négligées en comparaison avec les transferts verticaux.

L'échelle de temps concernée peut aller de quelques heures, quelques mois à quelques années et le transport peut être simulé à différentes échelles, locale, régionale et globale.

La figure ci-dessous (Figure 13) montre les principaux modules du modèle PEM et les paramètres d'entrée nécessaires.

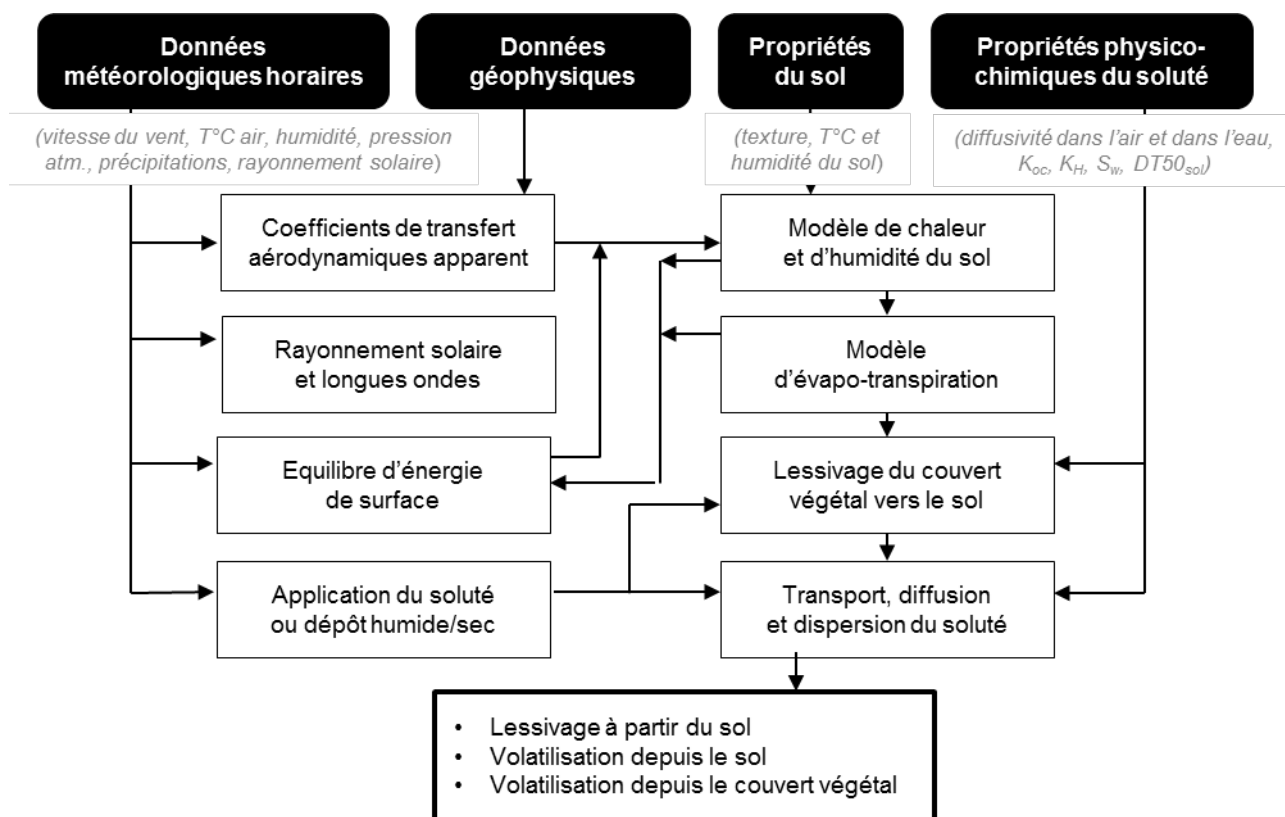


Figure 15 : Résumé des paramètres d'entrée, des sorties et des principaux modules de PEM (d'après Scholtz & Voldner, 1992). Il faudrait en toute rigueur rajouter dans ce schéma les paramètres relatifs au couvert végétal (épaisseur de la cuticule, diffusivité du pesticide dans la cuticule, constante de photodégradation, ...), non explicité dans ce premier schéma en date de 1992.

Ce modèle peut estimer les émissions à la fois à partir d'applications actuelles et à partir de résidus présents dans les sols dus à des applications passées. Ce modèle peut être utilisé dans le cadre de traitements de pré- et de post-levée. Différents scénarios de mode d'application des PPP peuvent être simulés : (1) application de semences traitées ou de PPP avec les semences dans des sillons de 10 cm environ de profondeur recouvert ensuite (2) incorporation uniforme dans le sol dans les 10 premiers cm, (3) application directe en surface sur le sol avec, dans ce cas, une pénétration du produit dans le 1^{er} cm du sol ou sur le couvert végétal à divers stades de culture.

Un bon accord a été trouvé avec le modèle BAM pris comme référence pour le 2,4-D sauf en cas de drainage important dans Scholtz & Voldner (1992) et en suivant le comportement de deux herbicides, l'atrazine et le triallate, dans le sol pour différents taux d'évaporation (0, 2,5 et 5 mm/jour) (Scholtz *et al.*, 2002b). Scholtz & Voldner (1992) ont étudié l'impact des facteurs climatiques sur la volatilisation du lindane, du 2,4-D et du chlordane appliqués sur un sol nu et ont montré leur prépondérance par rapport à l'influence de la constante de Henry. Ils ont pu aussi rendre compte de l'influence des flux d'évaporation d'eau sur les flux horaires de volatilisation qui imposent un cycle diurne. Une étude des moyennes annuelles de quantités volatilisées pour 96 pesticides a permis d'analyser l'impact du mode

d'application en liaison avec les caractéristiques physico-chimiques montrant en particulier la limitation de la volatilisation par l'incorporation dans le sol (Scholtz *et al.*, 1993) ; les effets du labour sur la volatilisation de pesticides apportés l'année précédente ainsi que la saisonnalité du processus ont été mis en évidence. Un bon accord a également été trouvé pour les 5 jours suivant l'application entre les flux de volatilisation estimés par le modèle PEM et les flux mesurés par Pattey *et al.* (1995) pour deux herbicides, la trifluraline et le triallate, appliqués sur sol nu, avec une bonne simulation de l'amplitude et de la durée du pic de volatilisation après application et des variations diurnes (Scholtz *et al.*, 2002b). Faute de données disponibles, le sous-modèle de végétation n'a pas pu être évalué. Bien qu'il présente quelques faiblesses quant à la simulation des flux de chaleur latente et sensible et ne permet pas encore d'interpréter correctement l'effet d'une réhydratation du sol sur la volatilisation, **PEM apparaît aujourd'hui comme un des modèles les plus performants pour décrire la volatilisation en post-application.**

PEM permet de suivre l'évolution horaire du flux de volatilisation mais aussi l'évolution saisonnière ou même sur plusieurs cycles culturaux à partir d'une intégration des flux horaires (Bedos, 2000).

Des cartes de facteurs d'émission d'une vingtaine de PPP ont été établies grâce au modèle PEM pour le Canada et les Etats Unis sans toutefois que l'on puisse disposer d'informations pour en estimer la validité. Enfin, les auteurs considèrent que leur modèle devrait permettre de décrire la volatilisation à partir du couvert végétal. **Le modèle PEM a été utilisé pour développer des inventaires d'émissions des produits phytopharmaceutiques par maille à des échelles continentales et globales** (Scholtz *et al.*, 1999 ; Li *et al.*, 2000, 2001, 2003, 2004)

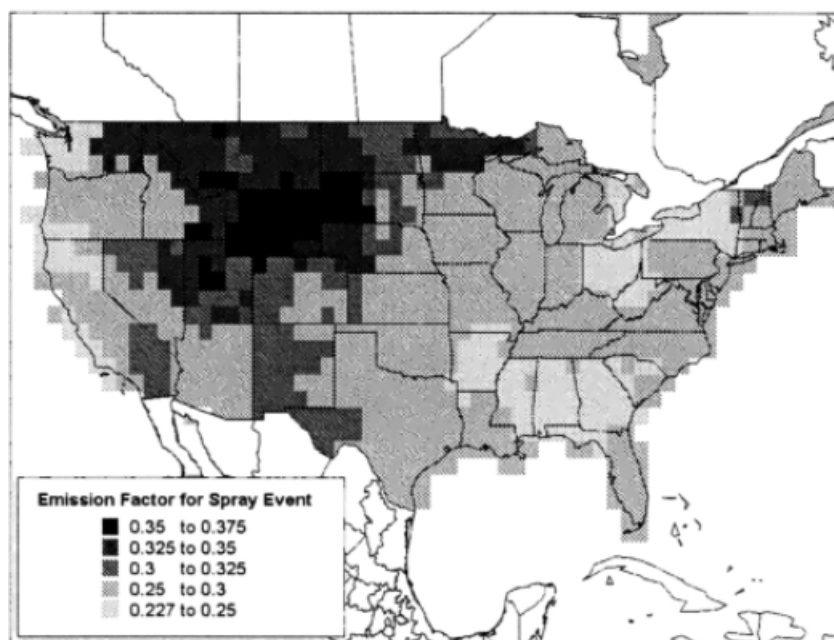


Figure 16 : Carte de facteurs d'émission du toxaphène pulvérisé en surface pour les Etats-Unis pour un système de grille de latitude et longitude 1° x 1° (une cellule ≈ 20 km x 20 km) (Li & Bidleman, 2001)

Utilisations du modèle PEM

Scholtz & Bidleman, 2006 et 2007: couplage de deux modèles numériques via les processus d'échange de chaleur, d'humidité et de substances actives phytopharmaceutiques à la surface du sol

Références

- Scholtz, M. T., et T. F. Bidleman. 2006. « Modelling of the Long Term Fate of Pesticide Residues in Agricultural Soils and Their Surface Exchange with the Atmosphere: Part I. Model Description and Evaluation. » *Science of the Total Environment* 368 (2/3): 823-38. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.03.023.
- ———. 2007. « Modelling of the Long-Term Fate of Pesticide Residues in Agricultural Soils and Their Surface Exchange with the Atmosphere: Part II. Projected Long-Term Fate of Pesticide Residues. » *Science of the Total Environment* 377 (1): 61-80. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.084.

- Utilisation du modèle PEM pour la réalisation d'inventaires spatialisés

Références

- Heyst, B. J. van, M. T. Scholtz, A. W. Taylor, A. Ivanoff, A. C. McMillan, et Y.-F. Li. 1998. « The development of a North American pesticide emission inventory. » In *Proceedings of the 8th annual AWMA and US EPA Emission Inventory Conference, Dec. 8-10 1998*. New Orleans, LA.
- Scholtz, M. T., A. C. McMillan, C. F. Slama, Y.-F. Li, N. Ting, et K. A. Davidson. 1996. « Gridded seasonal atrazine volatilization from agricultural lands in the Great Lakes Basin. » In *Atmospheric Deposition to the Great Waters*. Niagara Falls, NY.

Les émissions d'atrazine (Scholtz *et al.*, 1996), d'endosulfan et de lindane (Heyst *et al.*, 1998) ont été estimées pour l'Amérique du Nord sur un domaine réparti en mailles de 127*127 km (1,6 10⁶ ha) pour se caler sur les modèles météorologiques régionaux canadiens existants. La cartographie des émissions est le résultat des cartes de facteurs d'émissions et des cartes d'utilisation des pesticides. Une évolution saisonnière a pu être décrite avec un maximum au printemps.

Dans le cadre d'un programme lancé par l'EPA en 1994 sur l'étude de bilan de masse de pesticides au niveau du lac Michigan, Van Heyst, Scholtz et al. (1998) ont forcé le modèle PEM avec le modèle météorologique mésoéchelle du NCAR pour obtenir des cartes d'émissions d'atrazine à intégrer dans le modèle CMAQ (*Community Multiscale Air Quality*). CMAQ est un modèle atmosphérique de transport, transformation et déposition de polluants atmosphériques. Le couplage des deux modèles (PEM et MM5-PX) a été concluant avec une bonne description du cycle diurne du flux de volatilisation de l'atrazine.

- Utilisation de facteurs d'émission générés par le modèle PEM dans des inventaires spatialisés

Références

- Li, Y. F., M. T. Scholtz, et B. J. van Heyst. 2000. « Global Gridded Emission Inventories of α -Hexachlorocyclohexane ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105: 6621-32.
- Li, Y. F., T. F. Bidleman, et L. A. Barrie. 2001. « Toxaphene in the United States: 2. Emissions and Residues ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (D16): 17929-38. doi:10.1029/2000JD900823.
- Li, Y.-F., M. T. Scholtz, et B. J. van Heyst. 2003. « Global Gridded Emission Inventories of β -Hexachlorocyclohexane ». *Environmental Science & Technology* 37 (16): 3493-98. doi:10.1021/es034157d.
- Li, Y. F., S. Venkatesh, et D. Li. 2004. « Modeling Global Emissions and Residues of Pesticides. » *Environmental Modeling and Assessment* 9 (4): 237-43. doi:10.1007/s10666-005-3151-9.

Li *et al.* (2000 et 2003) réalisent un inventaire des émissions globales pour les années 1980 et 1990 du α -hexachlorocyclohexane (α -HCH) et pour les années 1980, 1990 et 2000 du β -Hexachlorocyclohexane (β -HCH), deux isomères du HCH technique, un insecticide populaire dans les années 1990. N'étant plus utilisé en 2000, les émissions estimées cette année-là du β -HCH sont celles liées uniquement à la volatilisation des dépôts de résidus présents dans le sol, ayant eu lieu les années précédentes. Pour le calcul des émissions, une estimation des facteurs d'émission annuels a été faite en utilisant les facteurs d'émission hebdomadaires générés pour une résolution 1° x 1° longitude latitude à partir du modèle PEM pour deux événements différents, la pulvérisation et le labour du sol. Dans le cas des applications par incorporation dans le sol, les émissions sont calculés à partir du produit du facteur d'émission avec la quantité de produits phytopharmaceutiques ainsi appliqués utilisée et les résidus de pesticides présents dans le sol dus aux applications passés tout mode confondu (traitements de semences, application en surface ou incorporation dans le sol) durant les 15

années précédentes. Les émissions estimées sont seulement celles qui ont lieu une première fois, négligeant ainsi les réémissions dues aux dépôts secs et humides. Il est supposé qu'un seul cycle cultural se réalise dans l'année. L'incertitude majeure des données d'émission soulignée par les auteurs vient des données d'usage du HCH techniques.

Références

- Li, R., M. T. Scholtz, Yang FuQuan, et J. J. Sloan. 2011a. « A Multimedia Fate and Chemical Transport Modeling System for Pesticides: II. Model Evaluation. » *Environmental Research Letters* 6 (3): 034030. doi:10.1088/1748-9326/6/3/034030.
- ———. 2011b. « A Multimedia Fate and Chemical Transport Modeling System for Pesticides: I. Model Development and Implementation. » *Environmental Research Letters* 6 (3): 034029. doi:10.1088/1748-9326/6/3/034029.

Li *et al.* (2011) ont couplé le système de modélisation SMOKE/CMAQ de 3^e génération de l'US EPA avec le modèle dynamique de sol PEM pour créer un modèle de transport multimédia des composés chimiques, qui puisse décrire les processus physiques et chimiques dans lesquels les PPP sont impliqués dans le sol, l'atmosphère et à la surface du couvert végétal. Ce modèle modifié a été testé en simulant le transport à l'échelle continentale du toxaphène (concentrations en phase gazeuse et en phase particulaire) en Amérique du Nord pour l'année 2000. Le toxaphène n'étant plus utilisé à la période étudiée, seuls les résidus dans le sol sont pris en compte dans le calcul des émissions.

Modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos *et al.*, 2009) : volatilisation (depuis sol nu), application en surface/incorporation dans le sol

Références

- Bedos, C., S. Genermont, E. le Cadre, L. Garcia, E. Barriuso, et P. Cellier. 2009. « Modelling Pesticide Volatilization after Soil Application Using the Mechanistic Model Volt'Air ». *Atmospheric Environment* 43 (22-23): 3630-39. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.024.
- Garcia, L., C. Bedos, S. Genermont, I. Braud, et P. Cellier. 2011. « Assessing the Ability of Mechanistic Volatilization Models to Simulate Soil Surface Conditions A Study with the Volt'Air Model ». *Science of the Total Environment* 409 (19): 3980-92. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.003.
- Garcia, L., C. Bedos, S. Genermont, P. Benoit, E. Barriuso, et P. Cellier. 2014. « Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces ». *Environmental Science & Technology* 48 (9): 4991-98. doi:10.1021/es5000879.
- Genermont, S., et P. Cellier. 1997. « A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil ». *Agricultural and Forest Meteorology* 88 (1-4): 145-67. doi:10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Le Cadre, E. 2004. « Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol, Le modèle Volt'Air. » Ph.D. Thesis, Paris: Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Le modèle Volt'Air-Pesticides est un modèle de volatilisation des substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques appliqués au champ adapté par Bedos *et al.* (2009) du modèle Volt'Air développé par Genermont & Cellier (1997). Ce dernier avait été initialement conçu pour décrire la volatilisation d'ammoniac après épandage sur sol nu de fertilisants organiques et adapté par Le Cadre en 2004 aux fertilisants minéraux, avec éventuellement un travail du sol (incorporation) et/ou une irrigation. Dans le modèle Volt'Air-Pesticides, ont été ajoutés des calculs spécifiques des équilibres physico-chimiques des substances actives phytopharmaceutiques et de leur dégradation dans le sol suivant une cinétique d'ordre 1.

Volt'Air-Pesticides, comme Volt'Air-NH₃, est un modèle 1D mécaniste qui décrit deux compartiments distincts : le sol (divisé en plusieurs couches horizontales homogènes sur 1 m de profondeur environ) et l'atmosphère. Les substances actives sont supposées être distribuées de manière homogène dans la première couche du sol (d'une épaisseur fixée par l'utilisateur entre 0,003 et 0,02 m) pour les applications en surface et dans plusieurs couches

selon la profondeur d'incorporation pour les applications par incorporation. La description des processus impliqués dans le sol (équilibres entre les différentes formes chimiques, transferts verticaux de solutés, de chaleur et d'eau dans le sol⁸⁷ et puits) et à l'interface sol/atmosphère (bilan d'énergie) permet de calculer la concentration en substances actives gazeuses à l'interface entre le sol et l'atmosphère. La description des mécanismes dans l'atmosphère permet, à partir de cette concentration, le calcul du flux de volatilisation. Les différents processus impliqués sont décrits de manière modulaire (voir figure ci-dessous). Volt'Air (NH_3 + Pesticides) prend en compte les principaux facteurs impliqués.

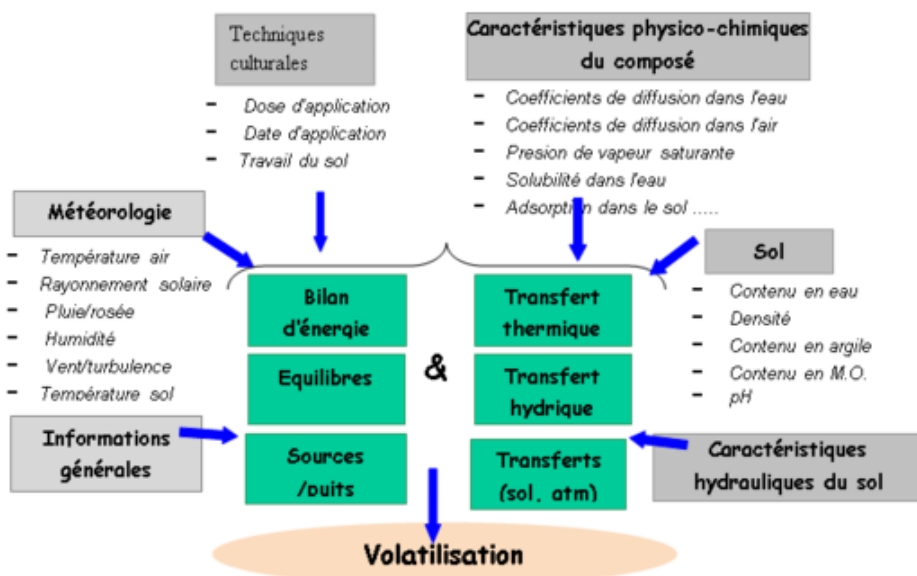


Figure 17 : Processus et paramètres impliqués dans le calcul du flux de volatilisation par le modèle Volt'Air

L'échelle spatiale est la parcelle agricole et l'échelle temporelle est de plusieurs jours à plusieurs semaines avec un pas de temps infra-horaire, horaire ou pluri-horaire.

Les différentes équations du modèle sont résolues de manière explicite sur un schéma itératif dont le pas de temps est adapté selon les données météorologiques d'entrée (un pas de temps intermédiaire est calculé pour les transferts hydriques).

Volt'Air-Pesticides a les paramètres d'entrée suivants (voir détails dans le tableau ci-dessous) :

- Composés actifs : propriétés physico-chimiques,
- Sol : texture et/ou propriétés hydrauliques, teneur en matière organique, teneur en eau initiale, densité apparente
- Techniques culturales : toute information concernant les pratiques agricoles (application {dose, date}, incorporation, irrigation)
- Configuration de la parcelle : latitude, taille, albedo, rugosité
- Météorologie : variables d'une station météorologique classique (température et humidité de l'air, vitesse du vent, rayonnement solaire, pluie)
- éventuellement, concentrations et flux de volatilisation parcelle amont

⁸⁷ Les transferts horizontaux sont considérés comme négligeables comparés aux transferts verticaux.

Propriétés physico-chimique des composés	Constante de Henry K_H Coefficient d'adsorption K_{oc} Durée de demi-vie DT50 Coefficient de diffusion dans les phases liquides et gazeuses D_W et D_G Variation d'enthalpie ΔH_v et ΔH_d Masse molaire M_W	sans unité m^3/kg jour m^2/s J/mol g/mol
Sol	Teneur initiale en eau dans le sol pour chaque couche de sol i θ_i Densité du sol ρ_{bi} Teneur en carbone organique dans le sol $f_{oc,i}$ Type de sol	m^3/m^3 kg/m^3 kg/kg
Techniques culturales	Date et heure d'application TimeA Dose d'application DA Profondeur d'incorporation L (si incorporation) Date et heure d'incorporation TimeI	jour julien kg/ha m jour julien
Données micrométéorologiques	Pression de vapeur de l'eau Température de l'air T_{air} Intensité du vent U Radiation solaire RG Intensité des précipitations R_{rain}	Pa $^{\circ}C$ m/s W/m^2 mm
Informations générales	Latitude Taille de la parcelle x Longueur de rugosité z_0 Echelle temporelle dt Nombre de couche de sols n	$^{\circ}$ m m s

Tableau 32 : Détail des données d'entrée du modèle Volt'Air-Pesticides d'après Bedos & Loubet (2010)

A partir de ce modèle, différents scénarios de pratiques agricoles ou étapes culturales peuvent être simulés : pré ou post-application, fertilisation, irrigation ou précipitation, incorporation des produits phytopharmaceutiques après épandage. Et, dans une même simulation, plusieurs produits phytopharmaceutiques peuvent être appliqués à différentes dates.

Le flux de volatilisation est calculé selon le modèle d'advection locale d'Itier & Perrier (1976) par l'équation suivante :

$$\text{Flux de volatilisation} = ku^* a_i C \left(\frac{0,3 x}{z_0} \right)^{b_i}$$

Équation 37 : Paramétrisation de la volatilisation dans le modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos *et al.*, 2009)

Avec

a_i, b_i : coefficients du modèle d'advection

C : concentration dans l'air à l'interface sol/air ($\mu g/m^3$)

k : constante de Von Karman constant (0,4) (sans unité)

u^* : vitesse de frottement (m/s)

x : longueur de la parcelle (m)

z_0 : longueur de rugosité (m)

Cette paramétrisation de la volatilisation suppose qu'il n'y a pas de changement significatif de rugosité entre la parcelle traitée et la parcelle amont.

Volt'Air-Pesticides permet en sortie de, en fonction du temps :

- 1) décrire les flux instantanés de volatilisation et le cumul des pertes de substances actives phytopharmaceutiques,
- 2) établir le bilan d'énergie et la température de la surface du sol ainsi que les paramètres de turbulence
- 3) et de fournir la température du sol, la teneur en eau du sol, la teneur en SA dans les différentes couches de sol.

Ce modèle peut au-delà être utilisé pour (i) améliorer la prise en compte des facteurs agro-environnementaux dans les inventaires nationaux d'émissions, (ii) évaluer les techniques et stratégies de réduction des pertes par volatilisation et (iii) générer des fonctions ou des modèles simples à intégrer dans des bilans environnementaux et des outils d'aide à la décision, par métamodélisation par exemple.

Testé avec les jeux de données obtenus au champ pour trois SA contenues dans des PPP appliqués sur sol nu en grandes cultures (atrazine, alachlore et trifluraline), - substances qui affichent un large éventail de taux de volatilisation -, il reproduit de manière satisfaisante les conditions pédo-climatiques locales et l'ordre de grandeur des flux de volatilisation des trois composés. Il simule de manière satisfaisante la baisse du taux de volatilisation des 3 composés durant la nuit ainsi que la baisse des résidus de trifluraline à la surface du sol avant et après incorporation. L'heure d'occurrence du pic de volatilisation dans la journée reste cependant mal décrite. Cela serait lié à une augmentation de l'adsorption par les sols du fait d'un assèchement des sols. Une paramétrisation de l'adsorption en fonction de la teneur en eau a été intégrée par Garcia *et al.* (2014) mais cela requiert les coefficients d'adsorption adéquats qui ne sont pas disponibles en général dans les bases de données classiques. Ils sont estimés de manière théorique à partir de méthodes de modélisation moléculaire (logiciel COSMOtherm, collaboration avec K. Goss, UFZ Leipzig) et ils sont difficiles à valider expérimentalement.

Utilisation du modèle Volt'Air-Pesticides

Bedos *et al.*, 2013 : couplage avec FIDES-2D⁸⁸, modèle de dispersion atmosphérique et de dépôt sec à l'échelle locale (couplage off-line⁸⁹)

Référence

- Bedos, C., B. Loubet, et E. Barriuso. 2013a. « Gaseous Deposition Contributes to the Contamination of Surface Waters by Pesticides Close to Treated Fields. A Process-Based Model Study ». *Environmental Science & Technology* 47 (24): 14250-57. doi:10.1021/es402592n.
- Bedos, C., Loubet, B., Barriuso E 2013b. Contamination des eaux de surfaces par les pesticides: évaluation de la part des dépôts gazeux aériens. *Innovations Agronomiques* 25–33.

L'objectif de ces travaux portait sur l'évaluation de la contribution des dépôts gazeux de substances actives phytopharmaceutiques volatilisées depuis une surface traitée à la contamination des eaux de surfaces situées en aval de cette parcelle. Pour ce faire, le modèle Volt'Air-Pesticides a été couplé au modèle de dispersion atmosphérique et de dépôt gazeux FIDES. Volt'Air-Pesticides génère ainsi des émissions de composés depuis un sol nu et des données de turbulence utilisées par FIDES pour calculer la dispersion atmosphérique ainsi que les dépôts gazeux de ces composés, en aval de la parcelle émettrice sur une

⁸⁸ Modèle développé initialement pour étudier le dépôt d'ammoniac (Loubet *et al.*, 2001)

⁸⁹ Un couplage off-line se base sur un couplage via les entrées et sorties des modèles, les sorties de l'un alimentant les entrées du second.

distance fixée par l'utilisateur (<1 km). FIDES génère des concentrations atmosphériques et des flux de dépôts. À partir de simulations sur un certain nombre de conditions pédoclimatiques (3 en France sur 9 années climatiques et 3 périodes d'application pendant l'année voir Figure 16), la volatilisation (et le dépôt sur l'eau) de 26 produits phytopharmaceutiques a été calculée (Figure 17).

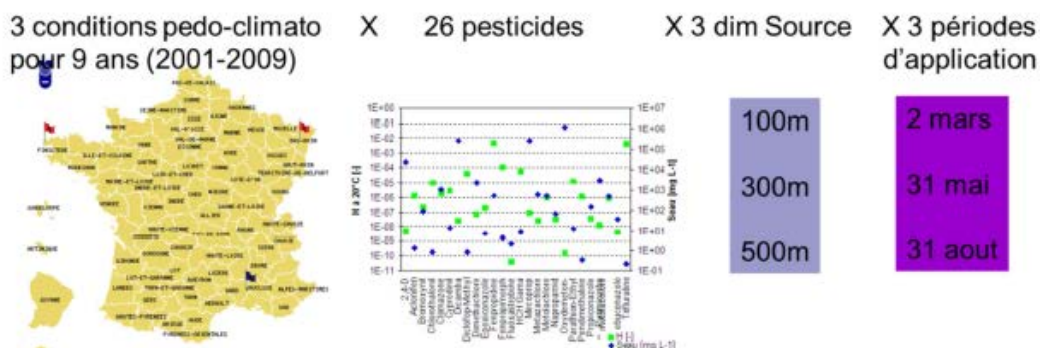


Figure 18 : Scénarios pour les multisimulations de Volt'Air (Bedos et al., 2013b).

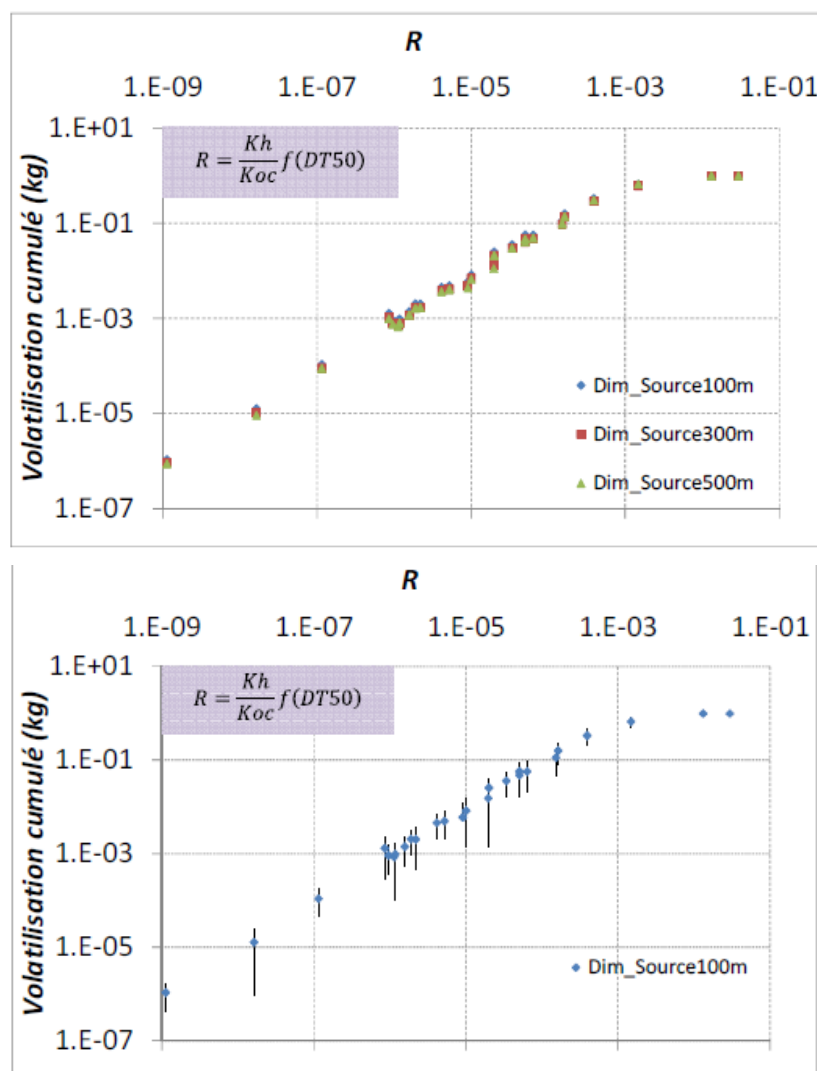


Figure 19 : Volatilisation cumulée (30 jours après l'application) simulée par Volt'Air-Pesticides pour les 26 PPP (application sur sol nu). En haut, moyenne sur toutes les conditions pédoclimatiques et les périodes d'application et pour différentes dimensions de la parcelle traitée. En bas, pour une dimension de la

parcelle source, les barres représentant l'effet des conditions pédoclimatiques sur les 3 localisations choisies, les 3 périodes d'application chaque année et les 9 années climatiques. Les conditions pédoclimatiques engendrent une variabilité entre 1 et 102% selon les composés.

La meilleure corrélation entre le flux de volatilisation et les caractéristiques physico-chimiques des produits a été trouvée avec le facteur R (ou indicateur de volatilisation effective $EF_{eff}(t)$) qui est décrit par la relation suivante :

$$R = \frac{K_H}{K_{oc}} DT50(1 - e^{(-\ln(2)/DT50t)})$$

Équation 38 : corrélation flux de volatilisation et caractéristiques physico-chimiques des substances actives phytopharmaceutiques

Avec

DT50 : durée de demi-vie de la substance active phytopharmaceutique dans le sol (jour)

K_H : constante de Henry (sans unité)

K_{oc} : coefficient de partage du carbone organique (m^3/kg)

t : pas de temps sur lequel le flux de volatilisation a été cumulé (jour)

Volt'Air-Veg : couplage en cours du modèle Volt'Air-Pesticides avec le modèle SURFATM-Pesticides

Volt'Air-Veg vise à décrire à la fois la diffusion et la dissipation de pesticide dans les couches du sol et sa volatilisation depuis la surface du sol et depuis la plante. Il permettra en sortie au niveau du compartiment atmosphérique d'établir le flux de volatilisation de la substance ($ng/m^2/s$) et le flux de volatilisation par rapport à la dose initiale (%). Comme indiqué ci-dessus, une première version a été utilisée pour couplage avec MODDAS-2D (voir ci-dessus). Des développements sont encore requis pour décrire les échanges sol-végétation ainsi que les conditions de couvert épars.

Couplage de Volt'Air-Veg avec MODDAS-2D (modèle de dispersion atmosphérique – Loubet, 2000)

Selon la même démarche et avec des objectifs similaires que ceux de l'étude portant sur le couplage de Volt'Air-Pesticides avec Fides, ce nouveau couplage vise à simuler (1) les flux de volatilisation depuis un sol nu et un couvert végétal à l'aide du Volt'Air-Veg et (2) le dépôt sur des nouvelles configurations prenant en compte la présence des haies dans la zone non traitée entre la parcelle et le plan d'eau à partir de MODDAS-2D (Bedos et al., 2016).

Modèle SURFATM-Pesticides : volatilisation (depuis surface foliaire), application en surface (Lichiheb, 2014)

Références

- Lichiheb, N. 2014. « Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation ». Thèse de doctorat, Paris: INRA, Ecole doctorale ABIES, AgroParisTech.
- Lichiheb, N., E. Personne, C. Bedos, F. van den Berg, et E. Barriuso. 2016. « Implementation of the Effects of Physicochemical Properties on the Foliar Penetration of Pesticides and Its Potential for Estimating Pesticide Volatilization from Plants. » *Science of the Total Environment*.
- Personne, E., B. Loubet, B. Herrmann, M. Mattsson, J. K. Schjoerring, E. Nemitz, M. A. Sutton, et P. Cellier. 2009. « SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale ». *Biogeosciences* 6 (8): 1371-88. doi:10.5194/bg-6-1371-2009.
- Stella, P., E. Personne, B. Loubet, E. Lamaud, E. Ceschia, P. Beziat, J. M. Bonnefond, et al. 2011. « Predicting and Partitioning Ozone Fluxes to Maize Crops from Sowing to Harvest: The Surf atm-O3 Model. » *Biogeosciences* 8: 6701-41. doi:10.5194/bg-8-2869-2011.

Le modèle SURFATM-Pesticides est un modèle de volatilisation depuis une surface foliaire des substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques appliqués au

champ (grandes cultures) adapté par Lichiheb (2014) du modèle biophysique SURFATM élaboré par Personne *et al.* (2009). Ce dernier adoptant des approches mécanistes a été développé pour décrire les échanges d'énergie, d'eau et de polluants entre le sol, la végétation et l'atmosphère à l'échelle de la parcelle. Il a été mis en œuvre initialement pour l'ammoniac (Personne *et al.*, 2009) puis pour l'ozone (Stella *et al.*, 2011). Dans le modèle SURFATM-Pesticides, a été ajouté le calcul de la volatilisation des substances actives phytopharmaceutiques juste après l'application et ont été intégrés deux processus modifiant la volatilisation : la pénétration dans la cuticule et la photodégradation du composé.

SURFATM-Pesticides, comme SURFATM-NH₃, est un modèle mécaniste qui distingue le sol et les plantes. Il se base sur le concept de résistances au transfert (résistance aérodynamique, résistance de couche limite et résistance aux interfaces) pour simuler les flux de chaleur, de vapeur d'eau et de composés chimiques entre les surfaces biogéniques et l'atmosphère. Il consiste en un couplage des modèles du bilan d'énergie et d'échange de composés en fonction des températures de surface des feuilles. Dans une première étape, la fraction de substances actives phytopharmaceutiques émise à partir du sol a été ignorée afin d'estimer exclusivement la volatilisation à partir des plantes, les échanges de vapeur d'eau et de chaleur à partir du sol restant cependant actifs.

SURFATM-Pesticides prend en compte comme paramètres d'entrée les caractéristiques du sol, la structure et la localisation de la végétation, les données météorologiques et la concentration à une hauteur de référence z_{ref} toutes les 30 minutes.

Sol	Densité et porosité du sol Capacité au champ, Point de flétrissement Humidité du sol sec (disponibilité des sols en eau pour les plantes) Conductivité thermique pour les sols humides et secs
Couvert végétal	Une seule face de surface foliaire LAI Hauteur du couvert h_c
Données micrométéorologiques (à une hauteur de référence z_{ref})	Température de l'air T_a Humidité relative HR Rayonnement net R_n Vitesse du vent U Précipitations P

Tableau 33 : Données d'entrée du modèle SURFATM-Pesticides

La description du flux de volatilisation depuis la plante des substances actives phytopharmaceutiques s'est appuyée sur la paramétrisation de la volatilisation développée dans le modèle PEARL (Leistra *et al.*, 2005), intégrant les processus compétitifs de pénétration dans la feuille et de photodégradation.

Le flux de volatilisation depuis le couvert végétal F_{vol} ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$) est évalué de la façon suivante :

$$F_c = \left(-\frac{1}{R_{bc}} \right) \times \left[\chi_c - \left(\chi_l \times \left(\frac{Q(t)}{\lambda} \right) \right) \right]$$

Équation 39 : Paramétrisation de la volatilisation depuis le couvert végétal dans le modèle SURFATM-Pesticides (Lichiheb, 2014)

Avec

F_{vol} : flux de volatilisation depuis le couvert végétal ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)

λ : masse surfacique de référence de SA sur les plantes ($= 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^2$, Leistra & Wolters, 2004)

$Q(t)$: masse surfacique de SA sur les plantes au temps t ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)

R_{bc} : résistance de la couche limite du couvert

χ_c : concentration dans l'air de SA au niveau z_0 , proche du sommet de la canopée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

χ_l : concentration dans l'air de SA juste au-dessus des feuilles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

La quantité de substances actives sur la surface foliaire varie dans le temps au regard de la volatilisation cumulée et des processus compétitifs (pénétration, photodégradation).

$$Q(t) = Q(t^{-1}) - [F_{vol} - (k_{pen} + k_{deg})Q(t^{-1})]\Delta t$$

Avec

k_{pen} : coefficient de pénétration (/jour)

k_{deg} : coefficient de photodégradation (/jour)

Δt : pas de temps

Dans une première version, la pénétration dans les feuilles et la photodégradation ont été prises en compte en utilisant des coefficients empiriques. Il existe également une seconde version du modèle dans laquelle la pénétration est décrite de manière mécaniste, avec un coefficient de pénétration calculé selon les propriétés physico-chimiques des composés (S_w , K_{ow}) (Lichiheb *et al.*, 2016).

Le modèle SURFATM-Pesticides permet en sortie d'établir :

(1) le bilan énergétique :

- a. H , LE , G (flux de chaleur sensible, flux de chaleur latente, conduction de la chaleur dans le sol),
- b. Répartition de ces flux entre les différents compartiments ;

(2) Les températures et l'humidité :

- a. à la surface du sol,
- b. à la surface foliaire,
- c. au sein du couvert ;

(3) Les concentrations de composés actifs :

- a. à la surface du sol,
- b. à la surface foliaire,
- c. au sein du couvert ;

(4) Les flux au-dessus du couvert.

Le modèle SURFATM-Pesticides est testé sur un jeu de données expérimentales obtenu au champ pour deux fongicides appliqués sur le blé, le chlorothalonil et la fenpropidine (Bedos *et al.*, 2010). Ces composés ont été choisis du fait de leur large utilisation et également du fait de leurs pressions de vapeur différenciées. Le bilan d'énergie et la température de surface simulés sont en bon accord avec les données expérimentales, utilisant des variables climatiques comme données entrantes. Le modèle simule également de manière satisfaisante les flux de volatilisation de chlorothalonil. Pour la fenpropidine, il est nécessaire de prendre en compte un facteur lié à l'effet de la formulation sur pénétration du composé dans la feuille pour s'approcher des valeurs mesurées (version 2 du modèle). La version 2 du modèle a aussi été comparée à des données de volatilisation pour le parathion obtenus par des équipes hollandaises.

Ce modèle a aussi été comparé à PEARL sur les jeux de données français et hollandais utilisés pour tester Surfatm-Pesticides (Lichiheb, 2014). Les résultats permettent d'analyser les différentes paramétrisations implémentées dans chacun des modèles et d'identifier ainsi les pistes d'amélioration.

3.1.2.4 Modèles mécanistes de transport de solutés dans le sol et incluant une description de la volatilisation

Références

- Berg, F. van den, R. Kubiak, W. G. Benjey, M. S. Majewski, S. R. Yates, G. L. Reeves, J. H. Smelt, et A. M. A. van der Linden. 1999. « Emission of Pesticides into the Air ». Édité par H. F. G. van Dijk, W. a. J. van Pul, et P. de Voogt. *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1-4): 195-218. doi:10.1023/A:1005234329622.
- Berg, F. van den, A. Wolters, N. Jarvis, M. Klein, J. J. T. I. Boesten, M. Leistra, V. Linnemann, J. H. Smelt, et H. Vereecken. 2003. *Improvement of Concepts for Pesticide Volatilisation from Bare Soil in PEARL, PELMO, and MACRO Models*. Édité par A. A. M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, et M. Trevisan. Pavia, Italy: La Goliardica Pavese s.r.l.
- Carsel, R. F., C. N. Smith, L. A. Mulkey, J. D. Dean, et P. Jowise. 1984. « Users Manual for the Pesticide Root Zone Model: PRZM ». USEPA/ERL Report EPA-600-3-84-109. Washington D.C.
- Carsel RF, Imhoff JC, Hummel PR, Cheplick JM, Donigan Jr AS. 1998. PRZM-3: a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: user's manual for release 3.12. Athens, GA: National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Ferrari, F., M. Trevisan, et E. Capri. 2003. « Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application. » *Journal of Environmental Quality* 32 (5): 1623-33.
- Larsbo M, Jarvis NJ. 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Rep EmergoUppsala, Sweden: Swedish University of Agricultural Sciences, 49 pp.
- Leistra, M., et F. van den Berg. 2007. « Volatilization of Parathion and Chlorothalonil from a Potato Crop Simulated by the PEARL Model ». *Environmental Science & Technology* 41 (7): 2243-48.
- Leistra, M., A. M. A. van der Linden, J. J. T. I. Boesten, A. Tiktak, et F. van den Berg. 2001. « PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems : description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1 ». Wageningen: Alterra. <http://edepot.wur.nl/26563>.
- Vanclooster, M., J. D. P. Garcet, J. J. T. I. Boesten, F. van den Berg, M. Leistra, J. Smelt, N. Jarvis, et al. 2003. « Effective approaches for Assessing the Predicted Environmental Concentrations of Pesticides: A proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe. » APECOP project final report QLK4-CT-1999-01238.
- Wolters, A., M. Leistra, V. Linnemann, J. H. Smelt, F. van den Berg, M. Klein, N. Jarvis, J. J. T. I. Boesten, et H. Vereecken. 2003. *Pesticide Volatilisation from Plants: Improvement of the PEARL, PELMO, and MACRO Models*. Édité par A. A. M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, et M. Trevisan. Pavia, Italy: La Goliardica Pavese s.r.l.

Le devenir des produits phytopharmaceutiques dans les sols constituant une préoccupation majeure, notamment à l'égard de la pollution des nappes phréatiques, un certain nombre de modèles décrivant le comportement des produits phytopharmaceutiques dans l'environnement (ex. PRZM, MACRO, PEARL) ont vu le jour depuis plus de deux décennies. Ces modèles sont notamment utilisés lors des études d'homologation dans les dossiers de demande d'autorisation de mise sur le marché de nouvelles substances. Pour certains d'entre eux, les développeurs ont alors introduit un module décrivant la volatilisation afin de compléter le bilan des transferts. Des améliorations destinées à mieux décrire la volatilisation ont ensuite été proposées par plusieurs auteurs : Vanclooster *et al.* (2003), Berg *et al.*, (2003), Wolters *et al.* (2003) et Ferrari *et al.* (2003). Enfin d'autres modèles ont été complétés par un module décrivant la volatilisation pour les fumigants ; il s'agit des modèles PESTLA (Berg *et al.*, 1999) ou PEARL (Berg & Boesten, 1999). Certains modèles sont assez intéressants et probablement utiles pour la classification et la prévision des transferts de PPP dans l'atmosphère, avec cependant, des domaines de validité variables selon les échelles de temps considérés et les processus pris en compte notamment. Il existe néanmoins un très grand besoin de données expérimentales pour pouvoir en améliorer les performances.

Les sorties majeures du projet APECOP ont porté sur l'identification des facteurs clefs à considérer pour décrire correctement les flux de volatilisation, à savoir :

- les conditions d'humidité du sol, notamment les conditions sèches de surface qui peuvent faire s'exprimer le processus d'adsorption depuis la phase gazeuse vers la matrice du sol (une paramétrisation du coefficient d'adsorption K_d en fonction de la teneur en eau du sol a ainsi été implémentée dans les modèles ; cette paramétrisation est cependant difficile à caler)
- les conditions micrométéorologiques au sein du couvert et au-dessus (y compris la stabilité atmosphérique), le tout à une échelle temporelle adéquate (i.e. horaire).

- MACRO (*Water and solute Transport in macroporous soils*)

En ce qui concerne MACRO (Larsbo et Jarvis, 2003), la description de la volatilisation depuis le sol reprend les relations empiriques de Smit et al. (1997) citées auparavant.

- PRZM (*Pesticide Root Zone Model*)

Le modèle PRZM a été développé par l'EPA en 1984 (Carsel, 1984) pour simuler le mouvement des substances actives phytopharmaceutiques dans un sol insaturé dans et directement au-dessous de la zone racinaire. Son objectif premier réside dans l'évaluation du risque de contamination des nappes souterraines par les pesticides. A partir de la 2^e version (PRZM-2), un module de volatilisation a été introduit. Une version 3 est disponible (Carsel et al., 1998).

PRZM-2 est un modèle dynamique, 1D à compartiments où chaque couche du sol est assimilée à un réservoir. Il comprend deux principaux modules : (1) un module hydrologique (calcul du ruissellement, de l'érosion et de l'évapotranspiration – évaporation depuis le sol ou depuis son interception par la plante et transpiration de la plante) et (2) un module de transport des composés chimiques. La concentration en pesticide dans les différentes phases du sol est estimée en considérant les processus suivants :

- Absorption par la plante,
- Ruissellement de surface,
- Erosion,
- Lessivage depuis la surface foliaire,
- Transport en phase gazeuse et en phase aqueuse,
- Dégradation différenciée selon le compartiment,
- « Retardation ».

Deux méthodes numériques permettent de résoudre l'équation de transport. Il permet des simulations sur une base journalière pour plusieurs années. Les sorties peuvent être moyennées sur des périodes mensuelles ou annuelles. Par ailleurs, l'hétérogénéité spatiale des caractéristiques du sol étant difficile à représenter, une approche probabiliste (méthode de Monte Carlo) permet d'initialiser le modèle à l'aide de distribution de valeurs et permet ainsi d'obtenir des distributions des valeurs en sortie du modèle.

L'application du pesticide peut avoir lieu par pulvérisation au sol ou sur le couvert végétal. L'irrigation peut être prise en compte.

Le calcul du flux de volatilisation depuis le sol est basé sur la représentation de BAM avec une diffusion moléculaire dans une fine couche à l'interface sol/atmosphère. Contrairement au modèle de Jury dans lequel l'épaisseur de la couche limite est calculée, dans PRZM-2, d est imposée constante (5 mm). Depuis la plante, le flux de volatilisation est supposé suivre

une cinétique d'ordre 1. Un schéma résistif a également été implémenté dans la version 3 du modèle.

- PEARL (*Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales*)

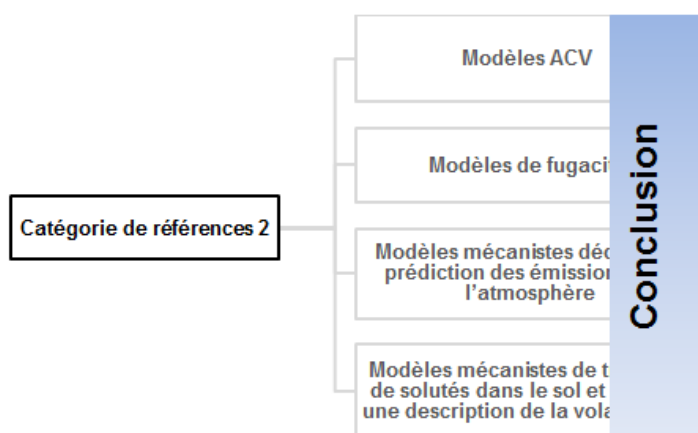
Le modèle PEARL a été développé par Berg & Boesten en 1999 pour décrire le devenir des produits phytopharmaceutiques et des produits de transformation correspondants dans le système sol-plante.

PEARL est un modèle 1D, dynamique multicouches. Les processus les plus importants décrits faisant suite à une application directe ou au dépôt atmosphérique sont :

- le transport par convection-dispersion dans la phase liquide du sol,
- la diffusion dans les phases gazeuse et liquide du sol,
- la sorption à l'équilibre ou non, la transformation de 1er ordre,
- l'assimilation des PPP par les racines,
- l'évacuation latérale des PPP avec l'eau de drainage
- et la volatilisation des PPP à la surface du sol.

Une première version du modèle était basée sur la description du flux de volatilisation depuis le sol selon le schéma de BAM, c'est-à-dire via le flux laminaire au travers d'une fine couche. De nouveaux concepts entrant dans la description du processus de volatilisation à partir du sol ou des plantes ont été intégrés dans la version FOCUS Pearl 2.2.2 en se basant à présent sur un schéma résistif. Le schéma de volatilisation depuis la plante ayant été repris en partie dans SURFATM, il a été présenté lors de la présentation de SURFATM plus haut. Pour rappel, il se base sur le concept de couche limite laminaire à la surface de la feuille et à travers laquelle le pesticide diffuse avant de s'échapper dans l'atmosphère. Il comporte un concept de réservoirs de résidus de produits phytosanitaires plus ou moins exposés aux processus de dissipation. En effet, deux compartiments de résidus disponibles à la volatilisation dans la canopée ont été distingués : des résidus bien exposés au flux d'air au-dessus du couvert et des résidus déposés à l'intérieur du couvert. Cependant, il n'intègre pas un modèle de bilan d'énergie, il ne calcule donc pas les températures de surface.

Conclusion



Le Tableau 34 synthétise les modèles incluant un module d'émission de SA vers l'atmosphère ou développés pour spécifiquement estimer ces émissions.

Modèles	Emission pendant l'application	Emission en post application	Cultures	Ref
Modèles utilisés en ACV				
PestLCI	Dérive aérienne estimée par dérive sédimentaire pour divers types de cultures $f(x) = A_0 e^{-x/B_0} + A_1 e^{-x/B_1}$	Depuis la plante : cinétique d'ordre 1 à partir relation de Wesenbeeck <i>et al.</i> (2008) En cours de modifications Depuis le sol : cinétique ordre 1 d'après fugacité	Pour émission pendant l'application : sol nu, céréales, betteraves à sucre, fleurs a bulbe, arbres fruitiers avec et sans feuilles, vignes	Birkved et Hauschild (2006)
Dynamicrop	Facteur d'émission constant (16.5%)	Basé sur la loi de diffusion de Fick et les travaux de Trapp et Matthies (1998) pour émission depuis le couvert végétal		Fantke <i>et al.</i> (2011)
Modèles de fugacité				
Niveau I	Non	Concept fugacité, à l'éq., cond. stables, syst. clos		Mackay et Paterson (1981)
Niveau II	Non	Idem, syst ouvert, + dégradation et advection		
Niveau III	Non	Idem mais hors éq., + transf. intermédiás		
Niveau IV	Un exemple d'implémentation	Idem mais cond. instables		
Modèles d'émission pendant l'application				
AGDRIFT	3 niveaux de complexité croissante : Dérive sédimentaire + profil de concentration dans l'air pour niveaux plus élevés	Non	Application par avion (3 niveaux) Grandes cultures et arboriculture : 1 ^{er} niveau, relation empirique	Bird <i>et al.</i> (1997)
IDEFICS	Trajectoire de gouttelettes Dérive sédimentaire, distribution verticale des gouttes dans air, taux fixe de perte à l'application =f(buses)	Non		Holterman <i>et al.</i> (1997)
DRIFT X, DRIFT-GIS	3 étapes : - flux au niveau du pulvérisateur - dispersion au niveau parcelle - dispersion an aval	Non	Viticulture	Brun (2007) Bozon et Mohammadi (2009)
LES	Champ de vent au sein du couvert (ARPS) Dispersion du nuage de pulvérisation dans le rang et à la parcelle avec jet de pulvé. (lagrangien) Dispersion régionale avec couplage modèle ci-dessus	Non	Viticulture	Chahine (2011)
Raupach <i>et al.</i> (2001)	Dispersion gaussienne et vitesse de dépôt	Volatilisation selon une cinétique d'ordre 1 suivi d'une dispersion selon un panache gaussien et concept de vitesse de dépôt	Modèle appliqué à l'endosulfan utilisé en coton	Raupach <i>et al.</i> (2001)
Modèles d'émission en post application				

BAM	Non	Solution analytique de l'équation de convection-dispersion (concept couche laminaire) => flux de volatilisation =f(T, Kh, Koc, DT50sol, θ , E) => 3 classes de volatilisation	Sol nu	Jury <i>et al.</i> (1983)
PEM	Non	Résolution numérique des équations dynamiques d'échange de chaleur, eau, pesticides ; schéma résistif	Sol nu et couvert végétal Traitement de semence	Scholtz <i>et al.</i> (2002)
Volt'Air ⁹⁰	Non	Résolution numérique des équations dynamiques d'échange de chaleur, eau, pesticides ; schéma advectif pour le flux de volatilisation	Sol nu	Bedos <i>et al.</i> (2009)
SURFATM ⁷	Non	Résolution numérique des équations dynamiques d'échange de chaleur, eau, pesticides ; schéma résistif ; description pénétration dans la cuticule	Grandes cultures	Lichiheb <i>et al.</i> (2015, 2016)
Modèle de transport de solutés incluant une description de la volatilisation				
PRZM	Non	<u>Depuis le sol</u> : concept de couche laminaire de BAM, couche d'épaisseur fixe <u>Depuis la plante</u> : cinétique d'ordre 1	Développé pour grandes cultures, utilisés aussi pour vignes et vergers	Carsel <i>et al.</i> (1984)
MACRO	Non	<u>Depuis le sol</u> : Relations empiriques de Smit <i>et al.</i> (1997)	Développés pour grandes cultures, utilisés aussi pour vignes et vergers	Larsbo et Jarvis (2003)
PEARL	Non	<u>Sol nu et couvert végétal</u> : schéma résistif avec pénétration et photodégradation sur la feuille selon une cinétique d'ordre 1	Développés pour grandes cultures, utilisés aussi pour vignes et vergers	Leistra <i>et al.</i> (2001)

Tableau 34 : Synthèse des modèles incluant un module de volatilisation ou développés pour estimer les émissions des SA vers l'atmosphère.

⁹⁰ Couplage en cours entre Volt'Air et SURFATM

Modèles ACV

Deux modèles d'inventaire utilisés dans les études ACV agricoles ont été analysés. PestLCI a vocation à estimer l'ensemble des fractions de pesticides dans tous les compartiments de l'environnement alors que l'objectif premier de dynamiCROP est d'évaluer les résidus de pesticides dans la plante cultivée puis l'exposition de la population à ce pesticide et l'impact sur sa santé. Ces deux modèles sont donc complémentaires et leur convergence fait partie des objectifs de l'équipe qui les a conçus. Les choix de modélisation réalisés dans ces modèles sont dictés par d'une part l'enjeu de l'exhaustivité des flux à simuler et de l'opérationnalité mais aussi par l'importance de chaque processus sur les différents flux. C'est comme cela que Teunis Dijkman justifie le choix de modèles plus simples pour la volatilisation depuis le sol, identifiée comme mineure par rapport aux autres émissions vers l'air, même si, selon nous, cette situation n'est pas forcément vraie en conditions de sol nu et pour des composés volatils. C'est aussi sur cette base que Peter Fantke justifie le mode d'estimation de la volatilisation selon une constante dans son modèle dédié aux résidus dans la plante.

Les points forts des deux modèles résident donc dans leur exhaustivité en termes de flux et processus pris en compte avec la considération des distributions primaire et secondaire dans les deux cas, mais aussi dans la place donnée à la modélisation de la plante cultivée, représentée selon des archétypes assez fins dans PestLCI à très fins dans dynamiCROP (la plante seule possède 4 compartiments). De plus, ils couvrent déjà une gamme variée de cultures et peuvent être adaptés à de nouvelles cultures comme cela a déjà été réalisé par Renaud-Gentié sur vigne où les plantes de couverture en plus des ceps ont pu être prises en compte. Ces modèles ont encore une marge de manœuvre et leur structure modulaire facilite leur actualisation.

PestLCI

- **Utilisation** : Inventaire de cycle de vie des flux de pesticides au champ
- **Domaine de validité** : fonction des jeux de données utilisés. Pour le moment, surtout contexte tempéré européen, fleurs à bulbe, betteraves à sucre, céréales, sol nu, arbres fruitiers avec et sans feuilles, vignes.
- **Paramètres d'entrée** :
 - o Données sur les propriétés physico-chimiques des molécules, données sur le sol, le climat, les techniques d'application et doses apportées
- **Données de sortie** :
 - o Fractions émises dans les compartiments eau de surface, eau souterraine et air
- **Fiabilités/incertitudes** :
 - o Le modèle PestLCI doit encore faire l'objet de validations absolues mais chacun de ses modules représentent des formalises éprouvés et en phase avec l'état de l'art. De plus, il constitue aujourd'hui le modèle de référence pour les émissions de pesticides au champ dans le cadre de l'initiative « Pesticide consensus building workshop » qui implique l'ensemble des spécialistes académiques, consultants et industriels de l'ACV des produits agricoles dans le monde.
- **Limites** :

- Les développements sur de nouvelles cultures et dans de nouveaux contextes seront dépendants des données disponibles notamment en termes de courbes de dérive spécifiques et de méthodes d'application.
- Limites des paramétrisations insérées :
 - Pertes à l'application : approximées par la dérive sédimentaire
 - Fugacité pour la volatilisation depuis le sol : pas de description de la dynamique du flux à l'échelle horaire, pas de prise en compte de la nature du sol, concept de couche laminaire d'épaisseur fixe
 - Volatilisation depuis la plante : le passage aux données de Guth va faire porter la paramétrisation sur des données établies en conditions contrôlées sur 3 types de cultures uniquement (haricot, maïs et blé), pas de dynamique du flux, pas de prise en compte des conditions locales ?
 - Quelle prise en compte des pratiques ? mulch ?

dynamiCROP

- **Utilisation** : inventaire des flux et caractérisation des impacts sur la santé humaine liés à l'ingestion des résidus de pesticides dans les aliments traités
- **Domaine de validité** : fonction des jeux de données utilisés. Pour le moment, surtout contexte tempéré d'Europe centrale, 6 cultures types : blé, riz, tomate, pomme, laitue, pomme de terre. Cependant, la méta-analyse utilisée pour les durées de demi-vie des pesticides couvrent des contextes très variés sur la planète entière : tempéré, tropical, sub-tropical.
- **Paramètres d'entrée** : caractéristiques physico-chimiques des molécules, données sur le scénario à tester et très nombreuses données d'entrée nécessaires pour « créer » une nouvelle culture
- **Données de sortie** :
 - Résidus de pesticides dans les différents compartiments de la plante, fractions ingérées par la population, impacts sur la santé humaine
- **Fiabilités/incertitudes** :
 - Le modèle dynamiCROP inclut un module de simulation Monte-Carlo pour évaluer l'incertitude des résultats
 - Certains processus pourraient être affinés : affinés : notamment la volatilisation et les processus d'émission lors de l'application qui ne tiennent compte ni de la température ni de la pratique
- **Limites** :
 - Les développements sur de nouvelles cultures et dans de nouveaux contextes seront dépendants des données disponibles et le modèle demeure assez complexe pour un non-spécialiste.

En résumé, les approches utilisées pour l'évaluation des émissions vers l'atmosphère dans ces ACV sont du niveau des approches présentées précédemment.

Modèles de fugacité

Modèles de fugacité (Mackay & Paterson, 1981)

- **Utilisation** :
 - Evaluation rapide et simple du comportement possible des produits chimiques dans l'environnement

- **Domaine de validité :**
 - o Environnement générique aux caractéristiques simplifiées (toutes les phases sont homogènes)
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Niveau I : propriétés physico-chimiques des composés (M , P_v , S_w , K_{oc}) et $T^\circ C$
 - o Niveau II : propriétés physico-chimiques des composés (P_v , S_w , K_{oc} , $DT50$), taux de flux d'advection et $T^\circ C$
 - o Niveau III : propriétés physico-chimiques des composés (P_v , S_w , K_{oc}) et $T^\circ C$
- **Données de sortie :**
 - o Niveau I : Distribution et concentration dans chaque compartiment, tendance à s'accumuler
 - o Niveau II : Distribution de concentration. Persistance. Prépondérance des mécanismes de perte par réaction et advection. Potentiel transport atmosphérique longue distance.
- **Fiabilités/incertitudes :**
- **Limites:**

Limites émises par les auteurs ou les utilisateurs :

 - o Absence de prise en compte du potentiel de bioaccumulation par les plantes

Modèles mécanistes dédiés à la prédiction des émissions vers l'atmosphère

Modèles de dérive

La dispersion aérienne des gouttelettes de pulvérisation est simulée selon essentiellement deux types de paramétrisations⁹¹ : le panache gaussien ou la modélisation des trajectoires de gouttelettes via des modèles lagrangiens.

- Le modèle **AGDRIFT** (Bird *et al.*, 1997) basé sur AGDISP (modèle lagrangien testé sur des jeux de données) décrit la dérive sédimentaire et la dérive aérienne dans des versions plus élaborées pour des applications par avion ou hélicoptère. Par contre, pour les pulvérisations en grandes cultures et arboriculture, seule la dérive sédimentaire est décrite et ce, à partir de relations empiriques uniquement.
- Le modèle de trajectoire **IDEFICS** (Holterman *et al.*, 1997) calcule en fonction de la distance 1) la distribution dans le sens du vent des gouttelettes déposées sur la parcelle traitée et hors de la parcelle traitée sur le sol (ou sur une surface aquatique) (de 0 à 15 m), et 2) la distribution verticale des gouttelettes encore présentes dans l'air. A noter qu'une fraction de PPP émise pendant l'application est fixée en fonction du type de buses, sans que cette valeur ne soit réellement argumentée.
- Le modèle de **Raupach *et al.* (2001)** simule à la fois le dépôt sur des surfaces aquatiques par dérive sédimentaire et par dépôt gazeux de PPP volatilisé via un modèle gaussien. Ce modèle a été appliqué au cas de l'endosulfan.
- Le modèle à complexité réduite **DRIFT-X** (Brun, 2007) s'appuie sur la décroissance exponentielle de la concentration de produit dans la végétation (vigne) pour calculer les flux verticaux vers l'atmosphère suivant deux étapes : calcul du flux d'air et de concentrations au niveau du pulvérisateur puis devenir du jet pulvérisé dans l'air et la végétation dans la parcelle traitée. Ce modèle a été repris par Bozon et Mohammadi (2009) pour calculer la dispersion horizontale de ces flux dans un plan horizontal, en fonction des conditions de vent et de la topographie du terrain.

Une modélisation plus fine des champs de vent au sein d'une parcelle de vigne, comprenant l'effet du jet de pulvérisation sur la dispersion du nuage de gouttelettes à l'échelle du rang de vigne et de la parcelle, ainsi qu'une modélisation de la dispersion

⁹¹ Il existe aussi les modèles eulériens pour décrire et prédire la dispersion des polluants atmosphériques dans l'atmosphère.

à l'échelle du paysage (par couplage avec les travaux issus des développements de Brun (2007) a été proposée par Chahine (Chahine, 2011 ; Chahine *et al.*, 2014) à partir de modèles Large Eddy Simulation (modèle ARPS) couplés à une modélisation lagrangienne de la trajectoire des gouttelettes. Cet outil permet d'analyser l'effet de facteurs clefs tels que la structure de la vigne ou le type de buse utilisée. Développé pour la vigne, cet outil, dont l'approche est générique, pourrait être adapté à d'autres types de cultures. Cependant, c'est un outil assez lourd à mettre en œuvre et dont la confrontation aux données est encore nécessaire.

Modèles de volatilisation

Modèle BAM (Jury *et al.*, 1983a) : classes de volatilisation, K_H dépendant, incorporation dans le sol⁹²

- **Utilisation :**
 - o Relativement simple
 - o modèle de screening mais différents scénarios
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application par incorporation dans le sol, sur sol nu humide
 - o Conditions pédologiques et environnementales types données (T, HR, f_{oc} , θ , E fixés)
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application à partir du sol
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Coefficient de partage du carbone organique K_{oc} (en m^3/kg)
 - o Constante de Henry K_H (sans d'unité)
 - o Taux de dégradation ou durée de demi-vie du pesticide dans le sol $DT50_{sol}$ (en jours)
- **Données de sortie :**
 - o Flux instantanés ($g/m^2/jour$) ou flux cumulés
 - o Classes de volatilité
- **Limites :**

Atouts émis par les utilisateurs :

 - o Maniabilité du fait d'un nombre réduit de variables requises
 - o Peut être recodé facilement (sous Excel ou autre)

Limites émises par les auteurs ou les utilisateurs :

- o Du fait des hypothèses simplifiées du modèle :
Estimation des flux de volatilisation seulement à partir d'un sol nu humide
Modèle non représentatif des conditions particulières au champ
Prédictions non satisfaisantes des flux immédiatement après l'application (situation pire cas)
- o Processus non pris en compte : transferts de chaleur, dispersion hydrodynamique, absorption par les plantes, variations saisonnières et diurnes

⁹² Etabli en partie d'après Gouzy & Farret, 2005.

Modèle PEM (Scholtz *et al.*, 2002a et 2002b) : volat (depuis sol, plante), application en surface/incorporation dans le sol

- **Utilisation :**
 - o Complexe
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application, en surface ou par incorporation, sur sol nu ou couvert végétal
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application à partir du sol ou de la plante
 - o Résolution spatio-temporelle :
 - Echelle spatiale : du local au global
 - Echelle temporelle : de quelques heures à quelques années
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Propriétés physico-chimiques du soluté
 - o Propriétés du sol
 - o Données météorologiques horaires
 - o Données géophysiques
 - o Techniques culturales
- **Données de sortie :**
 - o Flux instantanés (kg/ha/jour) ou flux cumulés
- **Limites :**
 - o Volatilisation depuis un sol nu : pas de prise en compte des conditions sèches
 - o Niveau de validation de la volatilisation depuis le couvert végétal faible
 - o Code source non disponible (développé par une société privée)
 - o Pas d'information sur l'existence de développements en cours ou à venir

Modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos *et al.*, 2009 ; Garcia *et al.* 2014) : volat (depuis sol nu), application en surface/incorporation dans le sol

- **Utilisation :**
 - o Relativement complexe (une IHM a toutefois été développée pour en faciliter l'utilisation)
- **Domaine de validité :**
 - o Mode d'application : application, en surface ou par incorporation, sur sol nu en plein champ (testés pour des composés utilisés en grandes cultures)
 - o Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application à partir du sol
 - o Résolution spatio-temporelle :
 - Echelle spatiale : parcelle (m²)
 - Echelle temporelle : plusieurs jours à plusieurs semaines avec un pas de temps infra horaire, horaire ou pluri-horaire
- **Paramètres d'entrée :**
 - o Composés actifs : propriétés physico-chimiques
 - o Sol : texture et/ou propriétés hydrauliques, teneur en matière organique, teneur en eau initiale, densité apparente
 - o Techniques culturales : toute information concernant les pratiques agricoles (application {dose, date}, incorporation, irrigation)
 - o Configuration de la parcelle : latitude, taille, albedo, rugosité

- Météorologie : variables d'une station météorologique classique (température et humidité de l'air, vitesse du vent, rayonnement solaire, pluie)
- éventuellement, concentrations et flux de volatilisation parcelle amont
- **Données de sortie :**
 - Flux instantanés (ng/m²/s) et flux cumulés (kg/ha)
 - Bilan d'énergie et température de la surface du sol (T°C), paramètres de turbulence
 - Température du sol (°C), teneur en eau du sol (m³/m³), teneur en produits phytopharmaceutiques dans les différentes couches de sol
- **Atouts et limites d'après les auteurs :**

Atouts :

 - Des données expérimentales acquises spécifiquement en grandes cultures (fiabilité), tests de sensibilité,
 - Des données d'entrée constituées de variables facilement accessibles
 - Description des techniques culturales d'apport de produits phytopharmaceutiques, de travail du sol et des irrigations.
 - Simulations multi-composés : application possible de plusieurs substances actives dans une même simulation
 - Simulations multi-sites : reproduction possible de 2 types de conditions, plein champ ou tunnel de ventilation
 - Concepteurs continuent les développements

Limites :

 - Disponibilité des coefficients d'adsorption en conditions sèches
 - Pas de simulation des émissions depuis le couvert végétal (mise au point du modèle SurfAtm-Pesticide)

Modèle SurfAtm- Pesticides (Lichiheb *et al.*, 2015) : volat (depuis le couvert végétal).

- **Utilisation :**
 - Complexe
- **Domaine de validité :**
 - Mode d'application : application sur couvert végétal
 - Voie de transfert considérée : volatilisation en post-application à partir du couvert, photodégradation, pénétration dans la feuille
 - Résolution spatio-temporelle :
 - Echelle spatiale : parcelle (m²)
 - Echelle temporelle : plusieurs jours à plusieurs semaines avec un pas de temps infra horaire, horaire ou pluri-horaire
- **Paramètres d'entrée :**
 - Composés actifs : propriétés physico-chimiques
 - Sol : texture et/ou propriétés hydrauliques, teneur en eau initiale, densité apparente
 - Techniques culturales : toute information concernant les pratiques agricoles (application {dose, date})
 - Configuration du couvert : hauteur de couvert, LAI
 - Météorologie : variables d'une station météorologique classique (température et humidité de l'air, vitesse du vent, rayonnement solaire, pluie)
- **Données de sortie :**

- Flux instantanés (ng/m²/s) et flux cumulés (kg/ha)
- Bilan d'énergie et température de la surface de feuille (T°C)
- Température du sol (°C), teneur en eau du sol (m³/m³)
- **Atouts et limites d'après les auteurs :**
 - Atouts :*
 - Des données expérimentales acquises spécifiquement (fiabilité), tests de sensibilité,
 - Des données d'entrée constituées de variables facilement accessibles
 - Description des techniques culturales d'apport de produits phytopharmaceutiques
 - Simulations multi-composés : application possible de plusieurs substances actives dans une même simulation
 - Concepteurs continuent les développements

Limites :

- gamme de validité de la paramétrisation de la pénétration dans la feuille
- couvert épars non décrit
- dans version actuelle, branche des transferts sol-couvert non validée
- non testé dans le cas de couvert en rang (vigne) et/ou très haut (arboriculture) pour lesquels des adaptations seront a priori requises

Un couplage de Volt'Air-Pesticides et de SURFATM- Pesticides est en cours (Volt'Air-Veg). Ces deux modèles sont développés en France par la même équipe (INRA, UMR 1402 ECOSYS). **PEM ou Volt'Air-Veg apparaissent aujourd'hui comme les modèles les plus performants pour décrire la volatilisation en post-application**, bien qu'ils présentent quelques faiblesses pour décrire toutes les cultures ou les pratiques innovantes.

Modèles mécanistes de transport de solutés dans le sol et incluant une description de la volatilisation

- **Utilisation :**
 - Simple sur des scénarios prédéfinis mais plus complexe sur des cas d'études réels
- **Domaine de validité :**
 - Mode d'application : application sur sol et couvert végétal
 - Voie de transfert vers l'atmosphère considérée : volatilisation en post-application à partir du sol, du couvert pour certains (avec pour PEARL, la photodégradation et la pénétration dans la feuille)
 - Résolution spatio-temporelle :
 - Echelle spatiale : parcelle (m²)
 - Echelle temporelle : plusieurs jours à plusieurs années avec un pas de temps en général journalier (pour PEARL version Recherche : horaire)
- **Paramètres d'entrée :**
 - Composés actifs : propriétés physico-chimiques
 - Sol : texture et/ou propriétés hydrauliques, teneur en eau initiale, densité apparente, ...

- Techniques culturales : toute information concernant les pratiques agricoles (application {dose, date}, irrigation, labour,)
- Configuration du couvert : type de couvert et date de semis
- Météorologie : variables d'une station météorologique classique (température et humidité de l'air, vitesse du vent, rayonnement solaire, pluie)
- **Données de sortie :**
 - Flux instantanés (ng/m²/s) et flux cumulés (kg/ha)
 - Température du sol (°C), teneur en eau du sol (m³/m³)
- **Atouts et limites :**

Atouts :

 - Description des processus dans le sol pouvant être assez raffinée (transfert dans la macro et micro porosité, transfert vers les nappes, dégradation (a)biotique, équilibre physico-chimiques)
 - Adapté à des simulations pluriannuelles
 - Des données d'entrée constituées de variables facilement accessibles
 - Description des techniques culturales d'apport de produits phytopharmaceutiques
 - Communauté utilisatrice large, concepteurs continuent les développements

Limites :

 - Description plutôt simplifiée de la volatilisation sauf dans le PEARL recherche : les limites sont donc celles des relations utilisées pour décrire la volatilisation
 - Développés plutôt grandes cultures même s'ils sont utilisés dans le cadre de scénarios FOCUS sur vignes et vergers
 - Capacité à décrire les pratiques pour les systèmes de cultures innovantes limitée, tel que la présence de mulch en surface, les cultures associées,
 - Le code source n'est en général pas disponible, toutes modification doit passer par les concepteurs de modèles

En résumé, **les paramétrisations choisies se sont basées soit sur les relations empiriques citées plus haut, soit sur la paramétrisation du modèle BAM ou des schémas plus fins, PEARL notamment, basés sur des concepts résistifs proches de ceux employés dans les modèles Volt'Air-Pesticides ou SURFATM-Pesticides.** Ces modèles n'intègrent pas les émissions à l'application.

Conclusion :

Le tableau 35 ci-dessous récapitule les intérêts et les limites de chacune des méthodes en termes de facteurs d'émission ou de construction de facteurs d'émission. Il est à noter les faibles niveaux de validation des différentes méthodes. Ce faible niveau de validation peut notamment s'expliquer par la faiblesse des jeux de données de mesures disponibles.

Type	Nature	Entrées	Sorties	Atouts	Limites	Appté pratiq. fr	Utilisations
Classes	emp.	- P _v - K _H	Classes	Facile à utiliser	Pas de flux Limitées à P _v ou K _H Niv. de val. Faible	OUI	Note de volatilité pour la sélection des PPP à risque Outil de hiérarchisation des PPP (Sph'Air) Indicateur de risques environnementaux (I- Phy)
Relations	emp.	P _v , S _w , K _H , K _{oc} Pratiques (dose, d) Cond. pédoclim. données	FI moy ou FC sur x jours	Facile à utiliser Distinction eau/sol/plte	Limité ess ¹ aux ptés physico- chim. Niv. de val. faible Dét° de flux indép ¹ de la dose appliquée (Woodrow, Knudsen pour la plt)	OUI	Outil de hiérarchisation des PPP (Sph'Air) Indicateur de risques environnementaux (I- Phy, NMI) Inventaire d'émissions à l'échelle européenne Modèles PestLCI, USES
FE des lignes directrices EPA et EMEP/EEA	emp.	P _v	Taux / utilisation	Facile à utiliser Distinction AS/IS (EPA)	Limité à P _v Niv. de val. faible Non adapté pour des évaluations des émissions sur des durées courtes (EPA)/pas d'info pour FE _{EMEP}	≈	Inventaires annuels d'émissions régionaux, nationaux Données d'entrée d'un modèle de dispersion
FE (ACV)		Prop. Physico- chim. Cond. Pedo.clim., tec. Appl.& dose					Inventaires de cycle de vie (ACV)
Fugacité		Prop. Physico- chim, cond. pedo clim	Conc. ds chaque comp. env. + persistance & pot. TLD pour niv. II	Description de tous les comp. env.	Dépend du niveau et des hypothèses		
Modèles d'est. des ém. pdt appl	emp. Ou mec.	Carac. Appl. (pulvé, buse) Cond. mto Type de cultures	Le plus souvent dérive sed. Pour qlq modèles, dérive aérienne (sauf Gil em. Vers l'air	Analyse effet buffer zone dans Agdrit	Niveau de complexité et facilité d'utilisation variable selon les modèles	Plutôt oui	Couplage à des modèles de dispersion atmosphérique pour certains

Modèles d'est. des em. Post appl.	méc.	P_v , S_w , K_H , K_{OC} , DT50 Cond. pédoclim. fixes ou variables Pratiques	FI (infra-horaire) ou FC	Prise en compte ppx facteurs (excepté formulation –empirique) Outil prédictif	Nécessite données d'entrée Niv. de val. faible (depuis plte incertitudes ++)	OUI avec prise en compte possible des spécificités des pratiques agr. fr.	Utilisation des sorties dans des Inventaires d'émissions spatialisés Couplage à des modèles de dispersion atmosphérique
Modèles env. (PRZM, MACRO, PEARL)	Méc. ou emp. Selon modèle	P_v , S_w , K_H , K_{OC} , DT50 Cond. pédoclim. fixes ou variables Pratiques Configuration du couvert	FI (souvent journalier, sauf PEARL recherche horaire), FC	Existence de scénarios prédéfinis Pluriannuel Processus dans le sol raffiné Communauté d'utilisateurs large	Selon modèles, description volat peut être simplifiée Utilisation plus complexe sur cas d'étude réels Non disponibilité des sources	OUI Développés plutôt pour GC mais utilisé en vigne et arboriculture	

Nature : emp. : empirique ; méc. : mécaniste. Sorties : FI : flux instantané ; FC : flux cumulé ; moy. : moyenné. Limites : niv. de val. : niveau de validation. AS : application en surface. Cond. Pédoclim. : conditions pédoclimatiques. Dét : détermination. Indép¹ : indépendamment. IS : incorporation dans le sol. Plt : plante. Ppx : principaux. Pratiques agr. fr. : pratiques agricoles françaises. Ptés physico-chim. : propriétés physico-chimiques. TLD: Transport Longue Distance

Tableau 35 : Intérêts et limites des outils d'estimation des émissions

Les différentes méthodes se caractérisent aussi par différents niveaux de prise en compte des facteurs (propriétés des produits, sol, climat, pratiques agricoles et cultures) influençant les émissions (tableau 36). Les outils utilisés pour les ACV et les modèles mécanistes sont ceux les plus complets à ce titre, même s'il est à noter que les modèles mécanistes sont aujourd'hui généralement spécifiques à un ou deux processus d'émissions (dérive, volatilisation depuis le sol, volatilisation depuis la plante). Des couplages de modèles sont en cours.

Paramètres	FE	Eq. de corrélations empiriques	Classes	Modèles	Accessibilité de l'information (O/N) adaptée au contexte français
Propriétés physico-chimiques					
P_v	X	X - Knudsen (P) - Woodrow (S, P, E) - Dow (S, P) - Smit (P) - Smidt (P) - Wesenbeeck (P)	X - Classes de volatilité - I-Phy 2 (Woodrow)	X - PestLCI (Wesenbeeck) - Sulfatm-Pesticides - Volt'Air Pesticides - fugacité	O - P_v de la SA purifiée à 20-25 °C indiquée par les sociétés phytopharmaceutiques dans le dossier d'homologation du PPP... Mais forte variabilité des valeurs selon les sources
S_w		X - Woodrow (S) - Dow (S, P)	X - I-Phy 2 (Woodrow)	X - PEM - Sulfatm-Pesticides - Volt'Air Pesticides - fugacité	O – Solubilité dans l'eau à pression atmosphérique des SA purifiées à 20 °C indiquée par les sociétés phytopharmaceutiques dans le dossier d'homologation du PPP (voir base SIRIS-Pesticides 2012)
K_H		X - Smit (S) (via FP_{gaz})	X - I-Phy 1	X - BAM - PEM - Volt'Air-Pesticides	O – K_H de la SA purifiée déterminé ou calculé et indiqué par les sociétés phytopharmaceutiques dans le dossier d'homologation du PPP
K_{oc} ou K_d		X - Woodrow (S, E) - Dow (S) - Smit (S) (via FP_{gaz})	X - I-Phy 2 (Woodrow)	X - BAM - PEM - Volt'Air-Pesticides - fugacité	O – Donnée renseignée dans la base SIRIS-Pesticides 2012 (http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides)
$DT50_{sol}$			X - I-Phy 1	X - PEM - Volt'Air-Pesticides - fugacité niveau II	O – Donnée renseignée dans la base SIRIS-Pesticides 2012 (http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides)
Coefficient de diffusion dans l'air et dans l'eau				X - PEM - Volt'Air-Pesticides	
Variation d'enthalpie				X - Volt'Air-Pesticides	
M		X - Knudsen		X - Volt'Air-Pesticides - Sulfatm-Pesticides - Fugacité niveau I	O
Conditions pédologiques					
Θ		X - Smit (S) (via FP_{gaz})		X - BAM (fixée) - PEM	

				- Volt'Air-Pesticides	
P		X - Smit (S) (via FP _{gaz})		X - BAM (fixée) - Volt'Air-Pesticides	
f _{oc}				X - BAM (fixée) - Volt'Air-Pesticides	
DT50 _{sol}			X - I-Phy 1		O – Donnée renseignée dans la base SIRIS-Pesticides 2012 (http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides)
C _o , D _g ^a , φ, D _L ^W , d				X - BAM	O - Paramètres fixés par l'utilisateur
FP _{gas} =f(θ, ρ, K _H , K _d)		X - Smit (S)			O - En principe connue
Type de sol				X - PEM - Volt'Air	
Conditions météorologiques					
T _{air}		X - Knudsen (P)		X- PEM - Volt'Air-Pesticides	
T _{sol} , vitesse du vent, humidité, précipitations, rayonnement solaire				X - PEM - Volt'Air-Pesticides	
Patm				X - PEM	
Pratiques culturales					
Dose d'application (kg/ha)		X - Woodrow (S) optionnel	X - I-Phy 2 (Woodrow)	X - Volt'Air-Pesticides	O/N selon les données d'enquête des pratiques culturales (sélection cultures enquêtées, méthode d'extrapolation statistique ne permettant pas une description exhaustive du maillage agricole et des conditions pédoclimatiques afférentes)
Date d'application				X- Volt'Air-Pesticides	
Mode d'application (en surface, incorp. dans le sol, semences traitées)	(X) _{FE EPA}		X - Outil Sph'Air - I-Phy 1	X - PEM - Volt'Air-Pesticides	A confirmer – Données disponibles auprès des chambres régionales d'agriculture
Tech. d'application (serre)	(X)				
Profondeur d'incorporation (cm)		X- Woodrow (S si incorp)	X - I-Phy 2 (Woodrow)		
Matériel utilisé (jet, buses...)			X - Outil Sph'Air		
Type de cultures			X - Outil Sph'Air		
Stade de dév. de la vég.			X - Outil Sph'Air		

Tableau 36 : Paramètres d'entrée par outils et disponibilité de l'information

Même pour les méthodes les plus simples, il s'agit d'être vigilant quant aux valeurs des paramètres utilisés en entrée. Ainsi, on peut souligner :

- Tout d'abord, les données obtenues pour certains paramètres physico-chimiques comme P_v , K_H ou S_w peuvent présenter une grande variabilité due en partie aux différences de méthodes de détermination mises en œuvre en laboratoire. En effet, ces mesures sont complexes à réaliser sur des composés semi-volatils, en général peu solubles dans l'eau. Aussi, il n'est pas rare de trouver des écarts importants selon les bases de référence consultées (voir Houbraken *et al.*, 2016, tableau ci-dessous). La P_v de la SA purifiée à 20-25 °C doit être indiquée par les sociétés phytopharmaceutiques dans le dossier d'homologation du PPP mais les méthodes de détermination ne sont pas toujours renseignées. Par ailleurs, il est important de considérer l'état physique de la matière active pure à la température ambiante qui peut être solide ou surfondue selon le point de fusion. Ces aspects ont été relevés par plusieurs auteurs : Leistra, 2011 ; Davie-Martin *et al.*, 2013. Par ailleurs l'évolution de la P_v saturante avec la T°C repose sur l'enthalpie de vaporisation, donnée en général non accessible pour les produits phytopharmaceutiques. Goss & Schwarzenbach (1999) ont fourni une équation empirique pour déterminer cette variation d'enthalpie tout en indiquant que cette relation n'a été validée que pour des composés organiques simples. Les modèles utilisent souvent une même variation d'enthalpie pour tous les produits phytopharmaceutiques. Des incertitudes portent aussi sur la constante de Henry ; par exemple Feigenbrugel (2005) a mesuré pour la fenpropidine une constante de Henry de $2,86 \cdot 10^{-7}$ à 20°C alors que les bases de données indiquent une valeur de $4,39 \cdot 10^{-3}$.

Pression de vapeur Relevée	Pression de vapeur en mPa à 25 °C	Constante de Henry (mPa m ³ mol ⁻¹)	Reference ⁹³
0,058 mPa à 25°C	0,057	0,99	Tomlin, 2009
0,0267 mPa à 25°C	0,0267	0,456	European commission, 2007
$1,13 \cdot 10^{-2}$ Pa à 25°C	11,3	193	Senseman, 2007
17 mmHg à 20°C	$44 \cdot 10^5$	$74 \cdot 10^6$	Dow AgroSciences, 2011

Tableau 37 : Valeurs de pression de vapeur relevées dans la littérature et constante de Henry calculée pour le propyzamide (d'après Houbraken *et al.*, 2016)

- Les données environnementales de type K_{oc} et DT50 étant liées aux conditions du milieu ne sont pas génériques, notamment la dégradation dépendant de l'activité microbiologique du sol.

Focus sur la capacité de ces relations / outils à décrire / prédire les émissions par volatilisation en post-application

Les facteurs gouvernant la volatilisation des produits phytopharmaceutiques depuis la surface traitée sont globalement connus. Ils sont répertoriés dans la Figure 7 dans le cas d'une application sur sol nu. Les facteurs les plus influents sont signalés en violet.

⁹³ Tomlin C D S, 2009. *The Pesticide Manual: a World Compendium*, 15th edition. British Crop Production Council, Alton, Hampshire, UK . Review report for the active substance propyzamide finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 26 February 2003 in view of the inclusion of propyzamide in Annex I of Directive 91/414/EEC. Health and Consumer Protection Directorate – General Directorate E – Food Safety: Plant Health, Animal Health and Welfare, European Commission, Brussels, Belgium (2007). Senseman SA (ed.), *Herbicide Handbook*, 9th edition. Weed Science Society of America, Lawrence, KS (2007).. aterial safety data sheet: Kerb* 500 SC ®. Dow AgroSciences, French Forest, Australia, pp. 1–5 (2011).

Comme la plupart de ces paramètres sont étroitement liés et interagissent entre eux, leurs effets combinés sur le processus de volatilisation sont loin d'être linéaires (Bedos *et al.*, 2002a).

Les méthodes d'estimation des flux de volatilisation identifiées tiennent compte de ces facteurs de manière plus ou moins exhaustive :

- Les FE se basent sur la boîte 1 « Caractéristiques de la matière active » et essentiellement sur la pression de vapeur (P_v) ;
- Les relations empiriques se basent également sur cette boîte, notamment sur P_v , ou le rapport P_v/S_w et/ou un coefficient d'adsorption (la prise en compte des équilibres multiphasiques par certaines relations empiriques comme préconisée par Davie-Martin *et al.* (2013) améliore la pertinence des calculs de flux) ; pour certaines d'entre elles, sur la boîte 2 « Pratiques agricoles » pour l'incorporation et la dose appliquée, et une seule relation prend en compte la boîte 3 « Propriétés du sol » via une teneur en eau du sol et une température du sol donnée ; élaborées à partir de données expérimentales obtenues dans des conditions données – parfois en conditions contrôlées- ces relations sont donc liées à ces conditions.
- Les modèles dédiés à la description de la volatilisation intègrent les 4 boîtes en tenant compte de manière plus ou moins exhaustive de tous les facteurs.

Il est à noter que toute pratique agricole engendrant des modifications de ces facteurs va avoir un impact sur l'intensité ou la dynamique de la volatilisation. C'est le cas en particulier de la présence de résidus végétaux à la surface du sol (mulch) qui, en modifiant les conditions de surface (température, humidité) ainsi que l'adsorption des composés (qui diffère selon qu'ils sont en interaction avec du sol ou du mulch), modifie l'intensité et la dynamique de la volatilisation. Or les tendances actuelles de non travail du sol engendrent de plus en plus de situations avec mulch (Labreuche *et al.*, 2014), les surfaces sans labour couvrant à l'heure actuelle 35 % des surfaces agricoles en grandes cultures (Agreste, 2015⁹⁴). La prédiction de l'effet du mulch sur la volatilisation reste donc encore incertaine. Peu de jeux de données existent et les études y faisant référence présentent des résultats contradictoires (Whang *et al.*, 1993 ; Gish *et al.*, 1995 ; Prueger *et al.*, 1999). Des travaux sont en cours pour inclure la présence de mulch au sein de modèles tels que Volt'Air.

Globalement, les modèles dédiés à l'étude de la volatilisation ont plutôt été développées pour des grandes cultures. Leur applicabilité en vigne et en arboriculture n'est probablement pas directe. Si les travaux portant sur la pulvérisation en viticulture pourraient fournir la répartition de la pulvérisation à l'application entre le sol et la culture, la prédiction de la volatilisation depuis un couvert épars (tel que les rangs de vignes) n'a pour l'instant pas été testée avec les modèles existants (projet à venir). L'utilisation de ces modèles en arboriculture nécessiterait des développements.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il existe, en ce qui concerne la quantification des pertes par volatilisation en post-application :

- des FE développés soit aux Etats Unis (EPA) soit en Europe (EMEP-EEA), qui, s'ils sont faciles à utiliser, présentent un niveau de validation faible (et aussi sans doute une représentativité réduite en termes de conditions pédo-climatiques et de

⁹⁴ agreste.agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/memo15_integral.pdf.

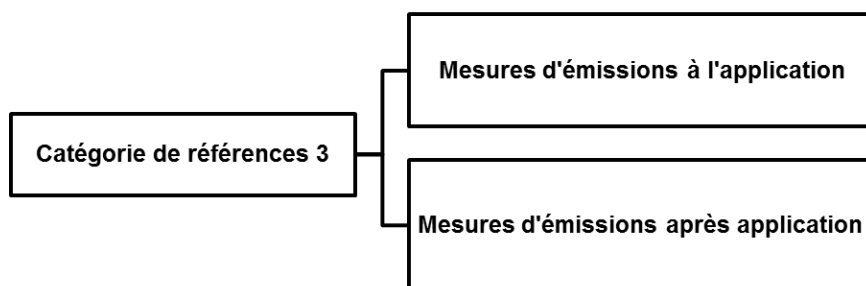
pratiques) et donc un potentiel d'utilisation en France avec les molécules actuelles que l'on peut qualifier de faible ;

- une panoplie de relations « simples » d'utilisation permettant d'estimer un flux de volatilisation (souvent cumulé sur une période donnée ou instantané moyenné sur une période) à partir essentiellement des caractéristiques physico-chimiques des composés, avec, pour certaines d'entre-elles, la prise en compte de la température et des conditions d'humidité du sol ou des pratiques (en termes de dose voire de profondeur d'incorporation). S'il n'y a pas de verrous conceptuels à utiliser ces relations pour des molécules actuelles quel que soit le lieu d'utilisation, leur fiabilité quant à la prédiction quantitative des flux (et donc au développement de FE) reste à discuter. Elles sont notamment liées aux conditions d'obtention des mesures sur lesquelles ces relations se basent, conditions parfois en laboratoire ... Ces relations sont souvent utilisées pour hiérarchiser les composés selon leur potentiel de volatilisation, ce qui, au vu des sorties des multisimulations de Volt'Air, semble cohérent ;
- des modèles de fugacité de complexité variable ; utilisés notamment dans le modèle PestLCI
- des modèles, de complexité variable, pour prédire les flux de volatilisation au champ (flux instantané à l'échelle horaire pour les modèles dédiés à l'étude de la volatilisation) en tenant compte des principaux facteurs impliqués (en termes de propriétés physico-chimiques, de conditions pédo-climatiques locales, de pratiques). Ces modèles sont les plus à même de fournir quantitativement des flux de volatilisation. Il faut cependant noter qu'ils sont à l'heure actuelle confrontés à un nombre limité de jeux de données qui permettraient de les évaluer (par manque de tels jeux de données). Ceci est d'autant plus marqué pour les applications sur couvert végétal, situations pour lesquelles les modèles eux-mêmes sont limités par le niveau de connaissance des processus impliqués (pénétration foliaire notamment) et l'effet de la formulation qui reste peu exploré à l'heure actuelle. Dans l'état actuel des connaissances et malgré ces limites, ces modèles pourraient être utilisés pour analyser statistiquement le flux de volatilisation à partir de multi-simulations sur des scénarios représentatifs des conditions d'utilisation des produits phytopharmaceutiques.

Toutefois, quelle que soit la méthode utilisée, il faut noter deux points de vigilance :

- quant à l'**incertitude qui porte sur les caractéristiques physico-chimiques des matières actives** elles-mêmes ;
- l'**effet de la formulation sur la volatilisation qui reste peu connu à l'heure actuelle.**

3.1.3 Catégorie 3 – Les mesures d'émissions



L'objectif de l'étude étant d'identifier les outils pouvant permettre la construction de facteurs d'émission ou d'identifier les données qui pourraient permettre de les évaluer, les mesures d'émission répertoriées concernent essentiellement celles effectuées en conditions réelles au champ. Quelques mesures réalisées en laboratoire ou en tunnel à vent figurent également mais ces références sont loin d'être exhaustive. Il est à noter dès à présent que les mesures d'émission pendant l'application et en post-application diffèrent principalement par :

- l'usage de traceurs pour mesurer la dérive aérienne
- le suivi des substances actives pour la mesure de la volatilisation en post-application.

Les jeux de données spécifiques aux conditions d'Outre Mer sont détaillés dans le rapport Basset-Mens (2016).

A l'application

Méthodes d'estimation de la dérive aérienne

Les pertes à l'application peuvent se présenter sous forme de vapeur ou de gouttelettes contenant les substances actives du produit phytopharmaceutique pulvérisé (Miller, 2003).

Cependant les substances actives phytopharmaceutiques utilisées en Europe du Nord présentant pour beaucoup une pression de vapeur faible, la majeure préoccupation et les principales recherches menées ont concerné le contrôle et la réduction des effets des gouttelettes de dérive lors de l'application (*op. cit.*).

Dans la plupart des cas, les mesures de dérive se limitent à la détermination, au moyen de collecteurs de dérive passifs : (1) de la quantité de produits phytopharmaceutiques déposés sur les surfaces situées à proximité du champ traité et (2) de la concentration dans l'air des gouttelettes de pulvérisation dérivant dans le sens du vent de la zone de traitement (Berg, 1999). Alors que les données sur la sédimentation des gouttelettes sont principalement utilisées pour évaluer les risques de contamination des surfaces aquatiques adjacentes, celles sur les concentrations dans l'air servent par exemple aux évaluations de risques d'inhalation par les opérateurs et les résidents (Miller, 2003).

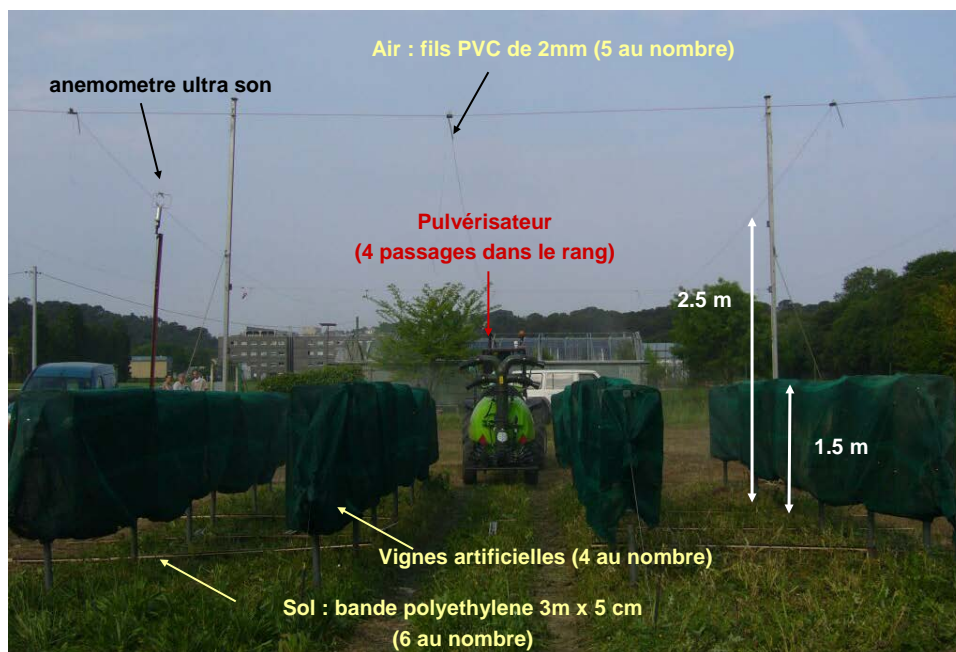


Photo 1 : Collecteurs passifs (©IRSTEA, Projet LIFE AWARE Environnement 2005-2009)

Les fils PVC de 2 mm de diamètre collectent ce qui part au-dessus de la pulvérisation alors que les bandes au sol collectent ce qui arrive au sol.

Il y a cependant peu d'informations sur la fraction totale de la dose appliquée qui n'atteint pas la zone cible et notamment sur les flux dans l'air des microgouttelettes ou des particules de produits phytopharmaceutiques, difficilement détectables du fait de leur petite taille par les collecteurs passifs. Des difficultés méthodologiques peuvent donc être liées à la mesure même des flux d'émissions dans l'air pendant l'application du fait par exemple de leur nature (ex. taille des gouttelettes, séparation des phases liquide et gazeuse, adhésivité de la gouttelette à la ligne collectrice) mais elles peuvent être liées également à l'analyse de ce qui est échantillonné : des gouttelettes interceptées sur le fil, quelle est la part de ce qui monte et de ce qui retombe ?

Outre ces difficultés méthodologiques, se posent deux questions majeures (Sinfort, comm. pers. 2016) :

- Tout d'abord, qu'est-ce qui s'évapore en réalité de la gouttelette de pulvérisation ? La substance active ? Les coformulants ? Les adjuvants ? Cette question est toujours d'actualité étant donné l'absence de la prise en compte de la formulation du produit phytopharmaceutique utilisé et du fait que les recherches faites pour mesurer l'évaporation de la gouttelette de pulvérisation portent généralement sur des gouttelettes d'eau.
- Ensuite, qu'est-ce qu'une émission vers l'atmosphère ? Combien de temps cette émission doit-elle rester dans l'air pour être considérée comme telle ? De quoi parle-t-on véritablement ? Grover *et al.* (1985) en désignant par pertes à l'application la dérive de gouttelettes, l'évaporation de gouttelettes et la volatilisation du composé du sol et des plantes traitées durant la première heure qui suit l'application montre toute l'ambiguïté qui peut exister dans l'appréhension de cette émission et dans la distinction entre transferts à l'application et transferts en post-application.

La détermination du flux dans l'air de produits phytopharmaceutiques pendant l'application peut être effectuée principalement de deux façons (Gil *et al.*, 2007), soit directement par une capture active de particules (Briand *et al.*, 2002; Ravier *et al.*, 2005), soit indirectement par le piégeage de traceurs employés dans la bouillie de pulvérisation sur des collecteurs passifs.

Données de mesures des flux d'émissions à l'application

Tableau 38 : Mesures au champ de la dérive aérienne

Ø : diamètre
 Δ° : variation
 App. : application
 BSF : Brilliant Sulphoflavine (C₁₉H₁₃N₂O₅SNa), traceur fluorescent
 Compa^o : comparaison
 Cond^o : conditions
 Distr^o : distribution
 Ech^{age} : échantillonnage, Ech^{eur} : échantillonneur
 Eval^o : évaluation
 Expé : expérimentations
 H_{couvert} : hauteur du couvert végétal
 H_{rampe} : hauteur de rampe
 Incorp. : incorporation
 Météo. : météorologique
 Moy. : moyen
 Plt^o : plantation
 PPP : produits phytopharmaceutiques
 Pulvé : pulvérisateur ; pulvé^o : pulvérisation
 Qt^o : quantification, qté : quantité
 Qulté : qualité
 Réd^o : réduction
 Tech. : technique
 TF : traceur fluorescent
 V_{conduite} : vitesse de conduite
 VMD : *volume median diameter*, diamètre volumétrique moyen
 Volat. : volatilisation

Cultures (cult.) : A : arbres fruitiers, C : champ, V : vignes, Pa : pâturage, Pe : pépinière
Support traité (supp.) : P : plante, S : sol

SA interdites (*) : alachlore (UE 28), atrazine (UE 28), azinphos-méthyle (UE 28), diazinon (UE 28) fenvalérate (UE 28), trifluraline (UE 28)

SA autorisées : oxamyl, triallate

EC : *emulsifiable concentrate*, concentré émulsifiable, WP : *wettable powder*, poudre mouillable

Référence	Eval°	Solution	Date/lieu	Durée	App.	Supp.	Cult.	Méthode_expé	d / H obs (m)	Effet observé	Sortie
Arvidsson <i>et al.</i> , 2011a	Effets des facteurs météo. et tech. sur la dérive de pulvé° total (dépôts au champ/hors champ, dérive aérienne)	TF + eau, émulsion similaire à celle utilisée avec PPP commerciau x			Pulvé conventionnel à rampe de 12 m	P	Pa + C	15 essais au champ (Δ° cond° météo, H_{rampe} de 0,3 à 0,9, type de buses et $v_{conduite}$), sur pâturage ($H_{couvert}$: 0,1-0,5 m) et cultures céréalières Mesure de la dérive aérienne à 5 m dans le sens du vent de la surface traitée avec des collecteurs dynamiques placés à 0,5, 1, 2, 4 et 6 m de haut.	0,5, 1, 2, 4 et 6 m.	Facteurs météo. et tech.	% de la dose
Arvidsson <i>et al.</i> , 2011b	Comp° collecteurs de dérive aérienne en soufflerie et au champ	TF + eau, émulsion similaire à celle utilisée avec PPP commerciau x			Pulvé à rampe de 12 m	P	Pa	29 expé au champ (Δ° qulté pulvé° (fine, moy., grossière), H_{rampe} 0,3, 0,6, 0,9 m, type de buses et $v_{conduite}$), sur pâturage ($H_{couvert}$: 0,1-0,5 m) (répét pour chaque combinaison qulté de pulvé° x H_{rampe})			Fraction volumique des gouttelettes (%) (< 102 μm et < 118 μm)
<i>Brind et al.</i> , 2002	Eval° tech. éch ^{ages}	captan, cyproconazole, cyprodinyl, for-mothion, iprodione, nuarimol, phosalone, simazine, tebufenpyrad et vamidothion	Mars-Mai 1999, vergers à pommes et à poires, Domagné, Bretagne, FR		Pulvé arboricole à jet d'air faible émission standard	P	A				Concentrations (ng/m ³)
Clark <i>et al.</i> , 1991	Effets mélange de PPP sur la dérive et aptitude des tech. d'éch ^{age}	Appl. de 3 insecticides : azinphos-méthyle*, fenvalérate*, oxamyl	Massachusetts Horticultural Research Center, University of Massachusetts 4 appl° faites en 1984:		Aéroconvecteur (Bean model LV320)		A	Expé dans plt° de pommiers matures. Collecte des résidus dans l'air à l'aide de 4 éch ^{eurs} d'air à haut débit		Mélange de PPP	% de résidus dans l'air

			06/06, 26/07 et 22/08 pdt 2h								
Cross <i>et al.</i> , 2001a, b, et 2003	Effet (a) ajustement du débit de pulvé°, (b) qulté de la pulvé et de la réd° du flux volumétrique d'air sur dépôts et pertes de pulvé°	Traceur (chélate EDTA de métaux + colorant alimentaire tartrazine + mirex humide non ionique)	10/06/199 7, 24/06/199 8, 15/06/199 9, HRI, East Malling		Aéroconvecteur à turbine axiale	P	A	3 expé dans plt° de pommiers (Δ° (a) débit (fort, moyen, faible ; 3,8/11/29 L/min) (b) qulté de pulvé° (très fin, fin, moy. ; VMD : 150, 198, 237 μ m), (c) flux volumétrique d'air (11,3/7,5/4,1 m³/s) selon 3 tailles d'arbres (petites/moy./grandes)). 6 collecteurs verticaux de 10 m à 5 m dans le sens du vent du pulvé	5 / sur 10 m	Débit et qulté de pulvé° et flux volumétrique d'air	Fraction
Gil <i>et al.</i> , 2007	- Eval° de la faisabilité de la méthode, - Qt° des mouvements ascendants des gouttelettes de pulvé°, - Examen de l'influence des variables microclim. sur les émissions	TF	14+16/12/ 2004, 24- 29/03/200 5, 10/06 au 20/07/200 5 SE, Montpellie r, FR		Pulvé à jet porté "Fisher Turbo 561" (Berthoud Ltd., France)	P	V	Essai sur vignes artificielles en cond° ext. 3 expé avec 2 séries de test (pulvé° fine ou très fine). Piégeage sur des collecteurs passifs (fils PVC Ø 2 mm)	2,5 ; 3,5 ; 4,5 et 5,5 m	Variables microclim. (vitesse du vent, T°C, paramètres de stabilité, HR)	% qté appliquée
Glottfelty <i>et al.</i> , 1990	Dét° de la distr° de la pulvé°, des pertes à l'app. (dérive de pulvé° + volat.) et de la volat. post- app.	Diazinon* WP (+ hydroxyde de cuivre Coside 101, huile de dormance Volck Supreme)	01/1989 University of California, USA	4,2	Pulvé conventionnel à jet d'air	P	A	Mesures au champ (verger de pêcheurs en phase dormance). Calcul des pertes dans l'air selon la méthode des flux horizontaux intégrés à 0,1, 0,25, 0,63, 1, 1,58, 2,51, 3,98, 6,31 et 10 m.			Flux (g/ha/h)
Grover <i>et al.</i> , 1978	Dérive +dépôt	2,4-D-amine (acide (sel de diméthylami ne de 2,4- acide (dichloro - Phénoxy)	Prairies, Canada	0-3 min, 3- 10 min	Pulvé typique muni de buses courantes à jet plat			Expé. en cond° normales Série de pôles situés à 5 m (7), à 3 0 m (5-7) et à 60 m (3-4) de la bande de traitement (13 x 150 m). Collecteurs : filtres circulaires	0,5, 1, 1,5, 2, 3		% masse émise

		acétique) + BSF									
Grover <i>et al.</i> , 1988	Dérive + volat	(1) trifluraline*, (2) triallate	EC (mélange)	20/05/83 Regina, SK, CA	71	Incorp.	S	Mesures au champ (blé pré-émergent). Ech ^{age} pdt app. + incorp. à 0,5, 1 et 2 m de haut dans les 4 directions	0,5, 1 et 2 m	Partage relatif des 2 composés entre sol et air	% appliqué
Grover <i>et al.</i> , 1997	Qt° dérive aérienne + dépôt / buses + vitesse du vent	2,4-D-amine (acide (sel de diméthylamine de 2,4-acide (dichloro - Phénoxy) acétique)	Prairies, Canada		Pulvé autotracté, à grande vitesse d'avancement et à haut dégagement Spra-Coupe®	P	C	Série de 15 essais au champ, avec utilisation de différentes buses XR11002 (Extended Range XR Teejet®) et 2 buses faible dérive : DG11002 (Drift Guard Teejet®) et TT11002 (Turbo Teejet®). 10 essais sur blé/ 5 sur chaume, de 15 cm de haut chacun 6 pôles placés à 5 m du champ avec 4 éch ^{eurs} Rotorod ® par pôle placé à 0,5, 1, 1,5 et 2 m du sol	0,5, 1, 1,5 et 2 m.	Buses	% de la masse émise
Phillips & Miller, 1999	Compa mesures au champ du V de pulvé dans l'air aux mesures en soufflerie et prédictions simulées	Traceur + surfactant non ionique	Silsoe Research Institute, entre le 25 oct. et le 16 nov. 1991.		Cond° de pulvé typiques avec buses simples à jet plat (2 tailles)		Pa	Collecteurs passifs (5 tubes de polythène de 2m de long placés horizontalement à 2m du jet et séparés de 10 cm entre eux)	0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5		Profils verticaux de volume de pulvérisation dans l'air (% du débit) la buse)
Ravier <i>et al.</i> , 2005	- Dét° des qtés n'atteignant pas la cible - Evol° spatiotemp. du nuage de gouttelettes	Atrazine* (SL (Atraphyt®, Sipcam Phyteurop)), alachlore* (EC (Lasso Microtech®, Monsanto))	05/2001, 04/2002 INRA Rennes, Bretagne FR		Pulvé automoteur Evrard à rampe de 27 m avec buses à fente (Hardy Iso F-110)	P	C	2 expé au champ (maïs stade 3 feuilles H _{couvert} : 120-150 mm)			
Salyani & Cromwell, 1992	Qt° de la dérive (dépôt + dérive aérienne) à partir d'app. typiques	TF	SE Florida, USA		App. aérienne + pulvé° en surface avec pulvé pneumatiques terrestres avec 2 config° de buses à volume élevé ou faible	P	A	Expé au champ (plt° d'orangers). Mesures de la dérive aérienne avec des éch ^{eurs} d'air à fort volume à 1,13 m de haut placés à une distance de 15,2, 24,4, 48,8, 97,6 et 195,1 m.			% du taux appliqué

Salyani <i>et al.</i> , 2013	Potentiel de dérive selon pulvé en cond° d'app. typiques				Pulvé à jet porté	P	A	Mesures au champ (plt° d'orangers). Ech ^{age} des gouttelettes de pulvé aérienne avec 2 éch ^{eurs} au-dessus de la canopée.		Effets volume de pulvé, vitesse du pulvé, position des buses.	
Sinfort <i>et al.</i> , 2009	Influence cond° et matériels de pulvé°	TF (BSF)	bassin versant : Valeille, commune : Neffies, dépt : Hérault, FR			P	V	Essais sur vignes artificielles et en cond° naturelles avec 8 pulvé différents (3 répétitions). Utilisation de collecteurs passifs (fils en PVC 2 mm Ø)			% pertes par rapport au débit pulvérisé, dans l'air, mesurés sur vigne artificielle.
Stallinga <i>et al.</i> , 2008	Dépôt + dérive aérienne	BSF, surfactant non-ionique, eau	2004, 2005		Pulvé simple buse (2 types de buses : Delavan LF-110-01, Lurmark 31-03-F110)	P	Pa	Mesures de la distribution verticale (0-6m) à 5 et 10 m dans le sens du vent : 0,1, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 m pour les collecteurs passifs et 0,65, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 m. pour les collecteurs actifs		Compa collecteurs passifs et actifs	% de la dose appliquée
White <i>et al.</i> , 1977	Dérive + volat	Trifluraline* (EC)	15/06/73 Watkinsville, Georgia, USA		Pulvé de surface avec buses à jet plat + incorp	S	C	Mesures au champ (soja) Méthode d'équilibre (<i>momentum balance method</i>) à 0,2, 0,8 et 1,6 m de haut sur 2 mats pdt app. et après incorp.	0,2, 0,8 et 1,6 m		% appliqué
Wolf <i>et al.</i> , 1993	Effets des écrans protecteurs ds la réd° de la dérive aérienne	2,4-D-amine (acide (sel de diméthylamine de 2,4-acide (dichloro - Phénoxy) acétique)	Prairies, Canada		Pulvé à rampe basse standard (I et II)	P	C	Essai sur champ de blé de printemps de 20 cm de haut. avec rampes de pulvé de 10-13 m de large munies de buses 8001 (standard I) ou de buses 8002 (standard II) avec écrans protecteurs, en abaissant ou non la rampe.		Ecrans protecteurs	% émis
Wolters <i>et al.</i> , 2008	Eval° des tech. de mesures des dépôts et de la dérive aérienne	TF + solution aqueuse de pulvé°	Jülich-Merzenhausen, DE		Pulvé à rampe conventionnel	P	C	App° sur des cultures d'hiver. Mesures de la dérive aérienne avec des collecteurs passifs et actifs. Pulvé 1 : mesure à 5,5 m de distance au-dessus de la canopée. Pulvé 2 : mesure à 5,25 m, collecteurs placés sur un mât à 0,2, 0,8, 1,7, 2,5, 3,3, 4,2 et 5 m			% de la dose appliquée
Zande <i>et al.</i> , 2005	Effet de la vitesse du pulvé sur le dépôt et la dérive aérienne	BSF + surfactant (Agral)			Pulvé à rampe avec 2 types de buses (à jet plat standard XR11004 (qulté de pulvé° moy.)	P	C	Expé sur champ de pommes de terre (H _{couvert} : 0,5-0,7 m) pour des vitesses de 6 et 12 km/h Mesures de la dérive aérienne à 5,5 m de distance. Collecte sur 2 lignes séparées avec des collecteurs à 0,1, 2, 3, 4, 5 et m de haut.		Vitesse du pulvé	% du taux appliqué en volume moyenné sur les hauteurs

					et à jet plat pré-orifice anti-dérive DG11004 (qulté de pulvé° grossière) avec ou sans assistance d'air (Hardi Twin Force)						de 0 à 6 m.
Zhu <i>et al.</i> , 2005	Tech. de réd° des pertes hors cibles sur le sol et via la dérive aérienne	Eau + BSF			Pulvé à jet d'air	S	Pe	Mesures dépôt et dérive aérienne pour différents usages de buses en champ ouvert sans culture (buses en jet à cône creux, buses faible dérive, buses en jet à cône creux avec un retardateur de dérive) Tours d'éch ⁹⁹ à trois hauteurs (0.91, 1.83 et 3.05 m) et 4 distances (15, 30, 60 et 90 m) dans le sens du vent			Dépôt de pulvé° en $\mu\text{L}/\text{cm}^2$

Références

- Arvidsson, Tommy, Lars Bergström, et Jenny Kreuger. 2011a. « Spray drift as influenced by meteorological and technical factors ». *Pest Management Science* 67 (5): 586-98. doi:10.1002/ps.2114.
- Arvidsson, Tommy, Lars Bergström, et Jenny Kreuger. 2011b. « Comparison of Collectors of Airborne Spray Drift. Experiments in a Wind Tunnel and Field Measurements ». *Pest Management Science* 67 (6): 725-33. doi:10.1002/ps.2115.
- Briand, O., F. Bertrand, R. Seux, et M. Millet. 2002. « Comparison of Different Sampling Techniques for the Evaluation of Pesticide Spray Drift in Apple Orchards ». *Science of the Total Environment* 288 (3): 199-213. doi:10.1016/S0048-9697(01)00961-5.
- Clark, J. Marshall, Jacques R. Marion, Daniel M. Tessier, Matthew W. Brooks, et William M. Coli. 1991. « Airborne Drift Residues Collected near Apple Orchard Environments due to Application of Insecticide Mixtures ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 46 (6): 829-36. doi:10.1007/BF01689726.
- Cross, J. V., P. J. Walklate, R. A. Murray, et G. M. Richardson. 2001. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate ». *Crop Protection* 20 (1): 13-30. doi:10.1016/S0261-2194(00)00046-6.
- Cross, J. V., P. J. Walklate, R. A. Murray, et G. M. Richardson. 2001. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 2. Effects of spray quality ». *Crop Protection* 20 (4): 333-43. doi:10.1016/S0261-2194(00)00163-0.
- Cross, J. V., P. J. Walklate, R. A. Murray, et G. M. Richardson. 2003. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 3. Effects of air volumetric flow rate ». *Crop Protection* 22 (2): 381-94. doi:10.1016/S0261-2194(02)00192-8.
- Gil, Y., C. Sinfort, Y. Brunet, V. Polveche, et B. Bonicelli. 2007. « Atmospheric Loss of Pesticides above an Artificial Vineyard during Air-Assisted Spraying ». *Atmospheric Environment* 41 (14): 2945-57. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.019.
- Glottelty, D. E., C. J. Schomburg, M. M. McChesney, J. C. Sagebiel, et J. N. Seiber. 1990. « Studies of the distribution, drift, and volatilization of diazinon resulting from spray application to a dormant peach orchard ». *Chemosphere* 21 (10-11): 1303-14. doi:10.1016/0045-6535(90)90146-K.
- Grover, R., L. A. Kerr, J. Maybank, et K. Yoshida. 1978. « Field measurement of droplet drift from ground sprayers. I. Sampling, analytical, and data integration techniques. ». *Can. J. Plant Sci.* 58: 611-22.
- Grover, R., A. E. Smith, S. R. Shewchuk, A.J. Cessna, et J.H. Hunter. 1988. « Fate of Trifluralin and Triallate Applied as a Mixture to a Wheat Field ». *Journal of Environment Quality* 17 (4): 543. doi:10.2134/jeq1988.00472425001700040004x
- Grover, R., J. Maybank, B. C. Caldwell, et T. M. Wolf. 1997. « Airborne off-Target Losses and Deposition Characteristics from a Self-Propelled, High Speed and High Clearance Ground Sprayer. ». *Canadian Journal of Plant Science* 77 (3): 493-500.
- Phillips, J. C., et P. C. H. Miller. 1999. « Field and Wind Tunnel Measurements of the Airborne Spray Volume Downwind of Single Flat-Fan Nozzles ». *Journal of Agricultural Engineering Research* 72 (2): 161-70. doi:10.1006/jaer.1998.0359.
- Ravier, I., E. Haouisee, M. Clément, R. Seux, et O. Briand. 2005. « Field Experiments for the Evaluation of Pesticide Spray-Drift on Arable Crops ». *Pest Management Science* 61 (8): 728-36. doi:10.1002/ps.1049.
- Salvyani, M., et R. P. Cromwell. 1992. « Spray drift from ground and aerial applications. ». *Transactions of the ASEA* 35 (4): 1113-20.
- Salyani, Masoud, David R. Miller, Muhammad Farooq, et Roy Duncan Sweeb. 2013. « Effects of Sprayer Operating Parameters on Airborne Drift from Citrus Air-Carrier Sprayers ». *Agricultural Engineering International: CIGR Journal* 15 (1): 27-36.
- Sinfort, C., E. Cotteux, B. Bonicelli, B. Ruelle, M. Douchin, M. Berenger, J. Lagrevol, O. Liet, et V. De Rudnicki. 2009. « Influence des conditions et matériels de pulvérisation sur les pertes de pesticides au sol et dans l'air en viticulture Languedocienne ». In , 4 - p. Toulouse (FRA). <http://hal.cirad.fr/hal-00468872/>.
- Stallinga, H., H.J. Holterman, J.G.P. Michielsen, et P. van Velde. 2008. « A two-year experimental study on airborne drift using active and passive sampling ». In , édité par Glass CR Carpenter PI Cooper SE Alexander LS, Stock D Magri B Robinson Th Andersen PG, et Thornhill EW Zande J van de Taylor WA, 1-8. Association of Applied Biologists.

White, A. W., L. A. Harper, R. A. Leonard, et J. W. Turnbull. 1977. « Trifluralin Volatilization Losses from a Soybean Field ». *Journal of Environment Quality* 6 (1): 105. doi:10.2134/jeq1977.00472425000600010023x.

Wolf, Thomas M., Raj Grover, Keith Wallace, Stan R. Shewchuk, et John Maybank. 1993. « Effect of protective shields on drift and deposition characteristics of field sprayers ». *Canadian Journal of Plant Science* 73 (4): 1261-73. doi:10.4141/cjps93-165.

Wolters, André, Volker Linnemann, Jan C. van de Zande, et Harry Vereecken. 2008. « Field experiment on spray drift: Deposition and airborne drift during application to a winter wheat crop ». *Science of The Total Environment* 405 (1-3): 269-77. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.060.

Zande, J. C. van de, H. Stallinga, J. M. G. P. Michielsen, et Velde P. van. 2005. « Effect of sprayer speed on spray drift. » *Annu. Rev. Agr. Eng.* 4 (1): 129-42.

Zhu, H., H. Guler, R. C. Derksen, et H. E. Ozkan. 2005. « Comparison of airborne and ground spray deposits with hollow cone nozzle, low drift nozzle and drift retardant. » In *Proceedings of the 9th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture & 27th International Conference of CIGR, Section IV: The Efficient Use of Electricity and Renewable Energy Sources in Agriculture*, 73-78.



Pulvérisateur à jet projeté à pendillards



Pulvérisateur à jet porté



Pulvérisateur à jet porté avec déflecteurs



Pulvérisateur à jet porté face par face



Pulvérisateur pneumatique (1 rang sur 2)



Pulvérisateur pneumatique « voûte »

Photo 2 : Exemples de pulvérisateurs viticoles (photos IRSTEA/IFV)

Ainsi, **alors que les jeux de données portant sur la dérive sédimentaire sont très nombreux, les données concernant la dérive aérienne sont beaucoup plus rares.** Une vingtaine de références a pu être identifiée. En termes méthodologiques, la détermination du flux dans l'air de PPP pendant l'application peut être effectuée principalement soit directement par une capture active de particules, soit indirectement à l'aide de traceurs employés dans la bouillie de pulvérisation sur des collecteurs passifs. Les références identifiées se répartissent équitablement entre les deux méthodes. **Il y a ainsi peu d'informations sur la fraction totale de la dose appliquée qui n'atteint pas la zone cible, et notamment sur les flux dans l'air des microgouttelettes ou des particules de PPP,** difficilement détectables par les collecteurs passifs du fait de leur petite taille. Outre les difficultés méthodologiques liées à la mesure même des flux d'émission, se posent deux questions majeures 1) qu'est-ce qui s'évapore en réalité de la gouttelette : SA, co-formulant, ..., et 2) qu'est-ce qu'une émission vers l'atmosphère : combien de temps cette émission doit-elle rester dans l'air pour être considérée comme telle ?

En post-application

Méthodes d'estimation de la volatilisation post-application au champ

La volatilisation des substances actives phytopharmaceutiques peut être mesurée de manière directe ou indirecte. La mesure directe des flux, désignant le transfert de matière donc de masse par unité de surface et par unité de temps, repose sur la mesure de concentrations, c'est-à-dire une quantité de matière donc de masse par unité de volume, grâce à un échantillonnage de l'air.

Il est important de noter que jusqu'à peu, aucun analyseur ne permettait de mesurer directement les concentrations en pesticides dans l'air. Ainsi plusieurs étapes sont requises :

- Un piégeage des composés sur un adsorbant solide, en général lors d'un prélèvement actif (c'est-à-dire via un prélèvement d'air grâce à un pompage) ; des capteurs passifs ont été développés pour mesurer la concentration en pesticides dans l'air, mais il ne sont pas utilisés pour la mesure des flux,
- Une extraction des composés du piège
- Une analyse souvent en chromatographie, le plus souvent gazeuse mais parfois liquide.

Les études ici présentées portent sur ce type de démarche. Une panoplie de choix est alors possible en matière d'adsorbants (PUF, résine Tenax, XAD2, XAD4), de méthodes d'extraction (avec différents solvants ou par thermodesorption) et d'analyse (chromatographique et détecteurs- ECD, FID, SM). Chacun de ces choix est fait en fonction de la nature des composés (thermolabiles, ..) notamment et a des conséquences en termes de limites de quantification. Cela est donc préjudiciable lorsque l'on cherche à comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes.

Actuellement, des équipes de recherche testent le PT-RMS pour analyser directement les produits phytopharmaceutiques présents dans l'air ambiant. Permettant une mesure de concentration à haute fréquence, cet analyseur est très prometteur pour l'avenir.

Différentes méthodes directes d'estimation des flux de volatilisation en post-application des substances actives phytopharmaceutiques appliquées au champ existent actuellement. Trois grands types de mesures, s'opérant à différentes échelles, se distinguent (Lichiheb, 2014) :

- Les mesures en conditions contrôlées : mesures en laboratoire dans les chambres de photovolatilité,
- Les mesures en conditions semi-contrôlées : tunnels de ventilation,
- Les mesures en conditions réelles au champ : méthodes micrométéorologiques / modèle inverse.



Photo 3 : Systèmes de mesures de flux de volatilisation : en haut gauche, en laboratoire ; en haut droite, au champ avec les méthodes de gradients ; en bas : en conditions semi-contrôlées à l'aide de tunnel de ventilation

Les méthodes micrométéorologiques réalisées au champ permettent l'estimation des flux d'émissions vers l'atmosphère de composés gazeux à l'échelle de la parcelle, sans perturber le système étudié ni les processus ayant lieu dans le sol influençant les échanges gazeux de la surface vers l'atmosphère (Majewski, 1999 ; Bedos, 2000b) ; ces méthodes requièrent

cependant pour la plupart⁹⁵ une parcelle sans obstacles proches, relativement plate et de dimension suffisante de manière à considérer que les échantillonnages d'air sont réalisés dans une masse d'air (à l'intérieur de la couche limite interne) homogénéisée. Elles permettent également de rendre compte de l'effet des paramètres météorologiques sur les variations diurnes et nocturnes des flux (Lichiheb, 2014). Selon le composé chimique et les méthodes d'échantillonnage disponibles, diverses méthodes sont utilisées :

- les méthodes de gradient,
- les méthodes de corrélations (*Eddy correlation*),
- les méthodes d'accumulation (ou échantillonnage conditionnel ou REA (*Relaxed Eddy Accumulation*))
- ou les méthodes de bilans.

Parmi les méthodes de gradient tout d'abord, se distinguent la méthode du rapport de Bowen (RB) et celle du gradient de la vitesse du vent ou méthode aérodynamique (AD) ; ces deux méthodes donnent une estimation relativement précise du taux de volatilisation. Même si sa méthodologie n'est pas standardisée, la méthode aérodynamique est la plus utilisée car elle demande le moins d'équipement alors que la méthode du rapport de Bowen nécessite la mesure d'un certain nombre de paramètres (mesure du rayonnement, du flux de chaleur sensible, profil de température et d'humidité) entraînant un équipement lourd.

La méthode aérodynamique fournit une estimation des flux de volatilisation en conditions réelles et de leur évolution dans le temps à l'échelle de la parcelle. Elle se base sur la mesure de la concentration des substances actives phytopharmaceutiques dans l'air à différentes hauteurs au-dessus du sol et sur un suivi simultané des profils verticaux du vent et de température. Les flux de volatilisation sont proportionnels à la différence de concentration des SA dans l'air à différentes hauteurs, et à la différence de vitesse du vent pour le même intervalle ; les flux calculés sont corrigés par la stabilité de la couche atmosphérique de surface (Smelt *et al.*, 1997). L'équation est décrite de la manière suivante :

$$F_c(t) = -K_c \frac{\partial \bar{C}(z, t)}{\partial z}$$

Équation 40 : Calcul du flux instantané de volatilisation dans la méthode aérodynamique

Avec $K_c = \frac{k u_* z}{\varphi_c(z/L)}$

Avec

\bar{C} : concentration (ng/m³)

F_c : flux de volatilisation (ng/m²/s)

K_c : coefficient de diffusion turbulente (m²/s)

k : constante de von Kàrmàn (sans unité, 0,41)

L : longueur Monin-Obukhov (m)

$\varphi_c(z/L)$: fonction de correction due à la stabilité atmosphérique

u_* : vitesse de friction (m/s)

z : hauteur au-dessus de la surface du sol (m)

u_* et L sont déterminés par les profils de température de l'air et de vitesse du vent (pour au moins 3 ou 4 hauteurs échantillonnées)

⁹⁵ Les méthodes de bilan de masse comme les flux horizontaux intégrés ou les simulations de trajectoire n'exigent pas une vaste superficie de traitement mais la zone alentour doit présenter les mêmes caractéristiques de surface (Majewski, 1999).

Cette méthode a été utilisée (voir Tableau 39) par Bedos *et al.*, 2006 ; Bedos *et al.*, 2010 ; Berg *et al.*, 1995 ; Bor *et al.*, 1995a ; Briand *et al.*, 2003 ; Cessna *et al.*, 1995 ; Cliath *et al.*, 1980 ; Gish *et al.*, 2011 ; Glotfelty *et al.*, 1989 ; Grover *et al.*, 1985 ; Grover *et al.*, 1988 ; Haenel & Siebers, 1995 ; Leistra *et al.*, 2005 ; Leistra *et al.*, 2006 ; Majewski *et al.*, 1989 ; Majewski *et al.*, 1993 ; Pruger *et al.*, 2005 ; Ross *et al.*, 1990 ; Siebers *et al.*, 1993 ; Smelt *et al.*, 1997 ; Stork *et al.*, 1998 ; Taylor *et al.*, 1977 ; Turner *et al.*, 1978 ; Willis *et al.*, 1983.

La méthode du rapport de Bowen est basée sur l'hypothèse d'un coefficient de dispersion de la chaleur sensible similaire à celui des substances actives phytopharmaceutiques (Lichiheb, 2014). Ce coefficient est obtenu en faisant le produit du flux de chaleur sensible par le gradient de température de l'air. Le flux de volatilisation est calculé à partir de ce coefficient et du gradient de concentration des SA mesuré dans l'air. Cette méthode a été utilisée par Baker, 1996 ; Berg *et al.*, 1995 ; Bor *et al.*, 1995a ; Leistra *et al.*, 2005 ; Smelt *et al.*, 1997 ; Stork *et al.*, 1998 ; Taylor *et al.*, 1976.

Une autre méthode est actuellement employée : la méthode REA. Proposée par Businger en 1990, cette méthode dérive de la méthode des corrélations et est basée sur une différence de concentrations entre les mouvements ascendants et descendants de l'air. Ne nécessitant pas de capteurs chimiques rapides, elle est adaptée pour la mesure des SA phytopharmaceutiques. Cette méthode a été utilisée par Leistra *et al.*, 2006 ; Majewski *et al.*, 1993 ; Pattey *et al.*, 1995 ; Zhu *et al.*, 1998.

La modélisation inverse permet l'estimation des flux de volatilisation par inversion d'un modèle de dispersion atmosphérique en cherchant le terme source permettant d'obtenir les concentrations observées à une hauteur donnée dans des conditions météorologiques et un fetch⁹⁶ donné (Lichiheb, 2014) . Cette méthode a été utilisée notamment par Bedos *et al.* (2010) et Houbraken *et al.* (2016) à partir respectivement des modèles de dispersion FIDES (Loubet *et al.*, 2001) et ADMS (2012).

⁹⁶ Le fetch est la distance au bord d'attaque de la parcelle selon la direction du vent

Données de mesures des flux d'émissions en post-application

Δ° : variation

Compa $^\circ$: comparaison

Cond $^\circ$: conditions

Ech^{eurs} : échantillonneurs

NR : non renseigné

Substances actives (SA) (d'après PPDB: Pesticide Properties DataBase – University of Hertfordshire, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>)

- Substance interdite (*)
 - En France : endosulfan (sf ES), ethoprophos (sf BE, BG, CY, EL, ES, IT, MT, NL, UK), fenitrothion (sf ES), fluazifop-P-butyl (sf HR), metalaxyl (sf BG, CY, EL, ES, IT, MT, PL, PT, RO), simazine (sf ES), terbutylazine (sf AT, BE, BG, CY, CZ, DE, EL, ES, HR, HU, IE, IT, LU, NL, PL, PT, RO, SI, SK, UK), tolylfluanide (sf CZ, ES, SK)
 - En Europe (à 28) : 2,4,5-T(propylene glycobutyl ether esters of acetic acid), alachlore, aminocarbe, atrazine, bromacil, butilate (butylate), chlordane, DCPA ou dacthal (chlorthal-diméthyle), DDT, diazinon, dieldrine, EPTC, fenoprop, fonofos, lindane (gamma-HCH), heptachlore, malathion, methabenzthiazuron, metolachlore, mévinphos, mexacarbate, nitrpyrine, parathion ou parathion-ethyl, parathion-methyl, primisulfuron-methyl, procymidone, prometon, propachlore, toxaphène (camphéchlor), trifluraline
- Substance autorisée en France (en bleu) : 2,4-D, bromoxynil octanoate, clopyralid, chlorothalonil, chlorprophame, chlorpyrifos, chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl, chlortoluron, cyprodinil, deltaméthrine, desmedipham, dicamba, diflufenican, diméthomorphe, ethofumesate, fenpropidine, fenpropimorphe, fluazinam, flurochloridone, fluroxypyr-meptyl, ioxynil octanoate, isoproturon, lambda-cyhalothrine, mecoprop-P, metamitron, pendiméthaline, phenmedipham, piclorame, propyzamide, prosulfocarbe, pyrimethanil, pyrimicarbe, S-metolachlore, triallate, tribenuron-méthyle, trifloxystrobine

AT : Autriche, BE : Belgique, BG : Bulgarie, CY : Chypre, CZ : République tchèque, DE : Allemagne, EL : Grèce, ES : Espagne, HR : Croatie, HU : Hongrie, IE : Irlande, IT : Italie, LU : Luxembourg, MT : Malte, NL : Pays-Bas, PL : Pologne, PT : Portugal, RO : Roumanie, SI : Slovénie, SK : Slovaquie, UK : Grande-Bretagne

Formulation (form.)

DC: CG: *encapsulated granule*, granule encapsulée, EC : *emulsifiable concentrate*, concentré émulsifiable, FC : flowable concentrate, SC : *suspension concentrate*, concentré en suspension aqueuse, WG: wettable granule, granule mouillable ; WP: *wettable powder*, poudre mouillable,

Date/lieu

SK : Saskatchewan

Application (app.)

Incorp.: incorporation dans le sol, pulvé: pulvérisateur, pulvé $^\circ$: pulvérisation

Support traité (supp.)

E : surface aquatique ; P : plante, S : sol.

Méthodes

AD : méthode aérodynamique ; PT : méthode du profil théorique ; RB : méthode du rapport de Bowen ; REA : méthode *Relaxed Eddy Accumulation*

Sorties

FI: flux instantané, FC: flux cumulé

DA: Controlled Droplet Applicator

MC: *Moisture content*, taux d'humidité

Tableau 39 : Mesures au champ de flux de volatilisation en post-application

Les références présentées dans le tableau concernent essentiellement des mesures de flux faites au champ, hormis quelques mesures faites en serre. De plus, il s'agit principalement de mesures directes.

Référence	Citée par	SA	Form.	Date/lieu	Durée (j)	App.	Supp.	Méthode	Effets	Sorties
Andersen <i>et al.</i> , 2006 (rapport en danois avec résumé en anglais) + Jensen & Andersen, 2008		(1) pyrimicarbe , (2) ethofumesate , (3) propachlore* , (4) pyrimethanil , (5) mecoprop-P		(a) 09/2002 (b) 06/2003	7	Pulvé autour de la circonférence d'un cercle	(a) S, (b) P	2 expé au champ ((a) sur sol nu (b) sur orge). Mesures sur un mât placé au centre à 0,1, 0,3, 1, 2, 4 et 9 m de haut. Méthodes de pertes des surfaces traitées (verre, sol, plante) + méthode du bilan de masse utilisant la méthode des flux horizontaux intégrés		FI (mg/m²/h) FC (%) à 24 h et 7 j.
Baker, 1996 (pdf)	1a	EPTC*		05/1993 Rosemount, MN, USA	7	Incorp.	S	Mesures au champ. Méthode RB à 0,5 et 1,5 m de haut		FI (g/ha/h)
Bedos <i>et al.</i> 2006		Trifluraline*	Solution commerciale (Treflan, DowElanco)	31/08/2012 8h35 INRA Grignon, FR	6	Pulvé à rampe + incorp.	S	Mesures au champ. Méthode AD (avant/après incorp. durant 6 j. Incorp. 24h après app.) à 0,19, 0,39, 0,81 et 1,81 m de haut avec le système Tenax et 0,4, 0,8 et 1,6 m avec le système XAD-2	Relation avec les résidus dans le sol. Effet incorp	FI (ng/m²/s) FC (kg/ha ou %)
Bedos <i>et al.</i> , 2010		(1) fenpropidine , (2) chlorothalonil	Mélange de solutions commerciales Gardian (Syngenta Agro SAS, EC) et Fungistop FL (Phyteurop, SC) appliqué en solution aqueuse	04/05/2006 Bassin parisien, FR	6		P	Mesures au champ (blé d'hiver). Méthode AD à 0,68, 0,88, 1,23 et 1,98 m de haut et modélisation inversée (modèle FIDE S) à 1,23 m	Compa° des méthodes	FI (ng/m²/s) FC (en g/ha ou % de la dose d'application théorique) à 31 h
Bedos <i>et al.</i> , à soumettre		S-metolachlore	Calibra	2012 Toulouse, FR	3	Surface par pulvérisation	S	Modélisation inversée (modèle FIDES)		FI (ng/m²/s) FC (kg/ha ou %)
Berg <i>et al.</i> , 1995	1b, 2	(1) chlorothalonil , (2) parathion (-ethyl)* , (3) parathion (-ethyl)* ,	(1) DC ou SC (Daconil 500 en pâte fluide), (2)	(1) (2) 00h36-00h55 - 18/08/1993 Biddinghuizen,	(1) (2) 7,1, (3) 1,05	(1) (2) Machine de pulvé° Douven	P	(1) (2) Mesures au champ (pommes de terre). Méthode AD et méthode RB à 0,8, 1, 1,3 et 1,5 m au-dessus de la butée de 0,2 m, (3) mesures en serre en		(1) (2) FI (g/ha/h) à 2h, 1, 2, 3 et 7,1 j /FC (%) à 2h, 1, 2, 3 et 7,1 j (3) FI (g/ha/h) à 2 et 6 h

			EC (Luxan parathion 25%) (3) EC (E 605)	NL, (3) 1993 Neustadt, DE		avec 48 buses Teejet (XR 110 03) (3) pulvé° mécanique avec buse Teejet (XR 110 03 VS)		utilisant des chambres de volatilisation (1,5 x 1,0 x 0,8 m) avec du C ¹⁴ radiomarqué		et 1 et 1,05 j / FC (%) à 2 et 6 h et 1 et 1,05 j
Boehncke <i>et al.</i> , 1990	1b	(1) mévinphos* (E- et Z-isomère), (2) lindane*, (3) deltamethrine	(1) PD5, (2) Nexit liquide, (3) Decis liquide	6-11/06/1987, Braunschweig, DE	3	Pulvé avec buses Teejet 11006	P	Mesures au champ (laitue). Méthode indirecte des résidus sur les feuilles des plantes sur (a) laitue, (b) chou-rave, (c) haricot vert, (d) blé d'été		FC (%) à 1, 3, 6 h et 1 et 3,125 j.
Bor <i>et al.</i> , 1995a (pas de pdf)	1a, 2	(1) triallate , (2) ethoprophos*, (3) parathion-ethyl*	EC	Avril 1993, Vredepeel, NL	14	Machine de pulvé° Douven avec des buses Teejet	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,3, 0,5, 0,8 et 1,5m de haut, méthode PT à 1,3 m de haut, méthode RB	Compa° des méthodes micrométérologiques (AD, RB, profil théorique)	FI (g/ha/h) à 2 h, 1 et 14 j / FC (%) à 2 h, 1, 7 et 14 j
Bor <i>et al.</i> , 1995b (pas de pdf, en hollandais)	1a	(1) EPTC*, (2) triallate , (3) parathion-ethyl*	EC	Sept. 1992, Randwijk, NL	14	Pulvé Douven	S	Mesures au champ. Méthode PT à 1,3 m de haut		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 14j FC (%) à 2h, 1, 7 et 14j
Briand <i>et al.</i> , 2003		(1) atrazine*, (2) alachlore*	Formulation commerciale	05/06/2000, Rennes, FR	4		P S (maïs post-émergence)	Mesures au champ (maïs, stade 3 feuilles). Méthode AD à 0.20, 0.40, 0.80, 1.60 m de haut. Mesures ttes les 4h 1h après app.		FI (ng/m²/s) FC (%) dose d'application théorique)
Carlsen <i>et al.</i> , 2006		Pendimethaline , ioxynil octanoate , bromoxynil octanoate , prosulfocarbe , tribenuron-méthyle , fluroxypyr-meptyl , metamitrone , desmediphame , phenmediphame , ethofumesate		2000 (2 expé), 2001 (3 expé) Research Centre Flakkebjerg, DK	2		S	5 expé au champ. Mesures indirectes de résidus au sol.		% évaporé à 8 et 24 h
Cessna <i>et al.</i> , 1995		Trifluraline*		1993 Greenbelt, Ottawa, CA	2	Pulvé° sur parcelle circulaire avec pulvé équipé de disques avec incorp	S	Mesures au champ. Méthodes AD à 0,3, 0,5, 0,75, 1, 1,5 et 2 m de haut	Compa° éch ^{eurs} utilisés (minitube MT / mousse polyuréthane PUF)	FI (ng/m²/s ou µg/ha/h)

Clendening <i>et al.</i> , 1990 (pas de pdf)	1a	(1) EPTC*, (2) atrazine*, (3) triallate, (4) bromacil*, (5) prometone*	Mélange bromacil, triallate, atrazine, prometone, EPTC	Oct.-nov 1986 Californie du Sud, USA	17	Pulvé° manuelle en surface	S	Mesures au champ. Chambres de flux portable en acrylique.		FI (g/ha/h) à 0, 2h, 1 et 17j FC (%) à 2h, 1, 3, 17j
Cliath <i>et al.</i> , 1980 (pas de pdf)	3	EPTC*	EC	05/1977 Brawley, CA	52 h	App. sur alfafa dans l'eau d'irrigation	P	Mesures au champ. Méthode AD à 0,1, 0,18, 0,3, 0,45, 0,7 et 1 m.		FI (g/ha/h)
Ferrari <i>et al.</i> , 2003		(1) malathion*, (2) ethoprophos*, (3) procymidone*		12/ 1998 et 09/1999 Province de Bologne, IT	16	Pulvé manuel avec rampe de 5 m	S	Mesures au champ. Méthode PT.		FI (mg/m²/h), FC
Ferrari <i>et al.</i> , 2005		(1) ethoprophos*, (2) procymidone*, (3) metalaxyl*, (4) chlorpyrifos, (5) chlorpyrifos methyl	(1) (3) (4) (5) EC (2) FC	Vallée du Po, IT	6	Pulvé pneumatique manuel avec rampe de 5 m	E	Mesures au champ (rizière inondée). Méthode PT et techniques IHF (<i>integrate horizontal flux</i>)		FC (mg/m²)
Gish <i>et al.</i> , 1995	1a	Atrazine*, alachlore*	Solution commerciale USA diluée dans l'eau/ pds encapsulés	NR	35	Pulvé° en surface	S	Mesures sous serre. Chambre agroécosystème en verre (1,5 x 0,5 x 1 m). 2 expé avec 2 séries de test (Δ° T°C, formulation, cond° de surface)	Effet de la T°C, des résidus végétaux et des précipitations pour 2 types de formulations (formulation commerciale s, granules encapsulés dans une matrice d'amidon)	FI (g/ha/h) à 1 et 2j FC (%) après 2h, 1, 2, 7, 14, 21, 35 j + 3j pour alachlore
Gish <i>et al.</i> , 2009		Metolachlore*		2004, 2005, 2006 USDA, Beltsville, Maryland	5	Pulvé° de surface	S	Mesures au champ 30 min après app° toutes les 2h pdt 120h, à 0,3, 0,6, 1,2 et 1,95 m de haut méthodes ?	Impact teneur hydrique du sol de surface sur la volat	FI l(µg/m²/2h) FC (µg/m²) j
Gish <i>et al.</i> , 2011		Metolachlore*, atrazine*	Dual Magnum et II Magnum	8 ans d'étude. USDA-ARS Beltsville, MD, USA	5	Pulvé° en surface	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,3, 0,6, 1,2 et 1,95 m de haut		FC (% appliqué)
Glotfelty <i>et al.</i> , 1989 (pas de pdf)	1a, 2	(1) alachlore*, (2) toxaphène*, (3) atrazine*, (4)	EC (mélange simple)	05/1981. University of Maryland,	24	Pulvé° en surface (monté sur	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1,2 et 1,9 m de haut		FI (g/ha/h) à 0, 2h, 1 et 24j FC (%) à 2h, 1, 10, 21 j

		simazine*	alachlore, toxaphène, atrazine, simazine)	Salisbury, MD, USA		tracteur)				+ érosion éolienne d'atrazine et de simazine appliqués en poudre mouillable,
Glottelty <i>et al.</i> , 1984 (pas de pdf)	1a, 2, 3	(1) heptachlore*, (2) trifluraline*, (3) lindane*, (4) chlordane*, (5) DCPA*	(1) (2) (3) (4) émulsion aqueuse (5) WP			Pulvé° en surface	S			FC (%) à (1) à 2 j. / 6h et 6 j. (2) 5 h et 7 j. / 2 j. (3) à 2 j. / 6h et 6 j. (4) 2 / 2,5 j. (5) 1,5 j. (en fonction du type de sol)
Glottelty <i>et al.</i> , 1990		Diazinon	WP (+ hydroxyde de cuivre Coside 101, huile de dormance Volck Supreme)	01/1989 University of California, USA	4,2	Pulvé conventionnel à jet d'air	P	Mesures au champ (verger de pêcheurs en phase dormance). Calcul des pertes dans l'air selon la méthode des flux horizontaux intégrés à 0,1, 0,25, 0,63, 1, 1,58, 2,51, 3,98, 6,31 et 10 m.		Flux (g/ha/h)
Grover <i>et al.</i> , 1985	1b, 3	2,4-D (iso-octyl ester)	Emulsion aqueuse	9-10h, 25/06/1980, Regina, SK CA	4,6	Pulvé monté sur tracteur	P	Mesures au champ. Méthode AD à 0,3, 0,5, 0,75, 1, 1,5 et 2 m de haut au-dessus du blé (0,2 m)		FI (g/ha/h) à 2 h, 1, 2, 3, 4, et 4,6 j FC (%) à 2 h, 1, 2, 3, 4, et 4,6 j
Grover <i>et al.</i> , 1988		(1) trifluraline*, (2) triallate	EC (mélange)	20/05/83 Regina, SK, CA	71	Incorp.	S	Mesures au champ (blé pré-émergent). Méthode AD à 0,3, 0,5, 0,75, 1, 1,5 et 2 m de haut ttes les 2 h [1-8 j.], ttes les 8 h [9-45 j.], ttes les 12 h [46-71]	Partage relatif des 2 composés entre sol et air	FI (g/ha/h) FC (%) à 1, 3, 5, 7, 28 et 67 j.
Haenel & Siebers, 1995	1a, 1b	Lindane ^{97*}	Nexit stark (80% lindane)	(a) 05/91 (b1) 30/07/91 (b2) 13/08/91 Braunschweig, DE (b3) 22/09/92, Salzdahlum	(a) 2, (b1)(b2) 3 (b3) 1,7	(a) (b) Pulvé à moteur manuel avec 4 buses Teejet 11006	(a) S, (b) P	Mesures au champ. Méthode AD (a) à 0,6 et 1,5 m de haut (b1)(b2) (betterave) à 0,9 et 1,8 m de haut (b3) (betterave) à 1 et 1,9 m de haut		FI (g/ha/h) (a) à 0, 2h, 1 et 2 j, (b1) (b2) à 0, 2, 6 h et 1, 2, 3 j (b3) à 0, 2 h et 1, 1,7 j FC (%) (a) à 2h, 1 et 2 j (b1)(b2) à 2, 6 h et 1, 2, 3 j (b3) à 2 h et 1, 1,7 j
Harper <i>et al.</i> , 1983)	2	(1) Toxaphène*, (2) DDT					S	Mesures sur champ de coton		
Houbraken <i>et al.</i> , 2016		(1) dimethomorphe, (2) chlorothalonil, (3) propyzamide, (4) fluazinam, (5) diflufenican, (6) trifloxystrobine, (7) tolylfluanide*, (8) cyprodinil, (9) pyrimethanil	(1) WP Paraat®, (2) WG Bravo WG®, (3) WP Kerb 50®, (4) SC Shirlan®, (5) SC Diflanil 500SC®, (6) SC Twist	2008 : 24,30/07, 11,25,26, 27, 29/08, 04, 08/09	16 h	Pulvé à rampe de 27m avec buses à jet plat (Hardi iso 11003)	P	Mesures au champ (ray-grass anglais, pommes de terre, orge). 9 expé: (1)(3)(4) pommes de terres (2)(5)(6) orge (7)(8)(9) ray-grass. Ech ^{age} au centre des parcelles. Modélisation inversée (modèle ADMS)	Effet formulation et adjuvants sur volat.	FI (µg/m²/h) FC (%)

⁹⁷ Autrement appelé gamma-HCH.

			500SC®, (7) WG Euparen Multi®, (8) WG Chorus®, (9) SC Scala®							
Jenkins <i>et al.</i> , 1990 (pas de pdf)		Pendimethaline		University of Massachusetts, USA	15		P	Mesures au champ (pelouse) en chambres + mesures indirectes de résidus sur les feuilles		FI (mg/m²) FC (% dose appliquée)
Krasel, 1993 (réf non citée)	1a	Chlortoluron, ethofumesate, isoproturon, lindane*, methabenzthiazuron*, metamitron, simazine*, triallate, trifluraline*					S			FC (%) à 6h
Kubiak <i>et al.</i> , 1995 (pas de pdf)	1b	(1) parathion-methyl (2) isoproturon	(1) WP (2) SC	(2a) 08/1993, Neustadt, DE	1	Pulvé° avec buse mobile Teejet E-8001	P	Mesures sur haricots verts avec des composés marqués au C ¹⁴ (a) en laboratoire (chambre de volatilisation) (b) au champ en utilisant la méthode indirecte de résidus sur feuilles		FC (%) (1) à 1, 3, 6 h et 1 j (2) à 1 j
Leistra <i>et al.</i> , 2005 (pdf)		Fenpropimorphe	EC (Corbel 750 EC) + clopyralid EC (Matrignon)	25/06/1996 14h40-15h13 Jülich-Merzenhausen, Nord-Rhineland, DE	3		P	Mesures au champ (betterave). Méthode AD et RB à 0,7, 0,9 et 1,2 m de haut		FI (% dosage / h)
Leistra <i>et al.</i> , 2006 (pdf)		(1) Chlorpyrifos, (2) fenpropimorphe	Pulvé° en mélange: (1) solution commerciale Dursban EC (2) Corbel EC	06/2002, ferme expérimentale Oostwaardhoeve près de Slootdorp dans le Polder Wieringermeer (Province du Nord de la Hollande), NL		Pulvé monté sur tracteur avec rampe de 27 m et buses Teejet XR11004	P	Mesures au champ (pommes de terre de 0,56 m) en utilisant 4 méthodes micrométéorologiques (AD, bilan des énergies, REA, dispersion plume) à 1, 1,6, 1,9 m au-dessus des butées (0,34 m)		FI (mg/m²/h)
Majewski <i>et al.</i> , 1989, Majewski <i>et al.</i> , 1990 (pas de pdf)	1a	(1) Chlorpyrifos-ethyl, (2) diazinon*, (3) lindane*, (4) nitrapyrine*	EC (mélange chlorpyrifos-ethyl, diazinon, lindane, nitrapyrine)	Sept. 1985, Davis Campus, CA, USA	4	« spray rigs »	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,2, 0,35, 0,55, 0,9 et 1,5 m de haut.		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 3,15j FC (%) à 2h, 1 et 3,15j

Majewski <i>et al.</i> , 1991	1a	DCPA*	WP	Avril 1987, Davis Campus, CA, USA	21	NR	S	Mesures au champ. Méthode PT à 0,2, 0,35, 0,55, 0,9 et 1,5 m de haut		FI (g/ha/h) à 1 et 21j FC (%) à 2h, 1 et 4,10, 15 et 21j
Majewski <i>et al.</i> , 1993 (pas de pdf)	1a, 2, 3	(1) trifluraline*, (2) triallate	Suspension aqueuse émulsifiée	Sept. 1989, Ottawa, CA	5	Pulvé° en surface	S	Mesures au champ. Méthodes AD et REA à 0,25, 0,4, 0,7, 0,9, 1,1, 1,6 et 2,26 m de haut	Compa° des méthodes de mesures	FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 5j FC (%) à 2h, 1 et 5j
Nash, 1983 (pas de pdf)	1a	(1) heptachlore* (avec trans- et cis-chlordane), (2) trifluraline*, (3) lindane*, (4) p,p-DDT*	EC (mélange simple trifluraline, lindane, trans- et cis-chlordane, heptachlor epoxide, DDT, dieldrin et endrin)	07/1978. University of Maryland, Salisbury, MD, USA	11	Pulvé° manuelle en surface	S	Mesures sous serre. Chambre agroécosystème en verre (1,5 x 0,5 x 1 m)		FI (g/ha/h) à 0, 2h, 1 et 10j FC (%) à 2h et 1 et 11 j
Nash, 1989a (pas de pdf)	1a	(1) Dicamba (sel de diméthylammonium), (2) 2,4-D , (3) 2,4,5-T*, (4) fenoprop*, (5) piclorame	EC	NR	154	NR	S	Mesures sous serre. Chambre agroécosystème en verre (1,5 x 0,5 x 1 m). 5 expé avec 5 séries de test (Δ° T°C sol et air)		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 154j FC (%) à 2h et 1 et 154 j
Nash, 1989b (pas de pdf)	1a	(1) trifluraline*, (2) DCPA*, (3) atrazine*	NR (en mélange simple avec quintozone, dieldrin, chlorthal-dimethyl et atrazine)	NR	154	Pulvé° manuelle en surface	S	Mesures sous serre. Chambre agroécosystème en verre (1,5 x 0,5 x 1 m). 3 expé avec 5 séries de test (Δ° T°C sol et air)		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 154j FC (%) à 154 j
Parmelee <i>et al.</i> , 1972		Dieldrine*, heptachlore*	Emulsion aqueuse	avril, mai, juin, juillet, août, octobre 1969 Coshocton, Ohio, USA	124	Pulvé° en surface + incorp.	S	Mesures au champ (sur sol nu avant semences de maïs). Méthodes micrométéorologiques (bilans d'énergie, AD, RB) au centre et au bord dans le ss du vent à 5 hauteurs différentes.	Suivi des flux diurnes avec le dévt du maïs	FI (mg/cm²/s)
Pattey <i>et al.</i> , 1995	1a, 2	(1) Triallate , (2) trifluraline*	Mélange émulsion aqueuse	09/1992, Greenbelt Farm Ottawa, CA	4,2	NR	S	Mesures au champ. Méthode REA		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 5j FC (%) à 2h, 1 et 4,2j
Prueger <i>et al.</i> , 1999		Metolachlore*	Dual	Central Iowa USA	11,5	Pulvé en surface (app. en bande/diffus e)		Mesures au champ (sur sol lors des plantations de maïs). Méthode RB et <i>Eddy correlation</i> à 0,15, 0,27, 0,51, 0,69, 1,25 et 3 m pour les cultures en bande, et 0,15, 0,27, 0,75, 0,90 et 1,65 m pour	Effet opérations de labour et scénarios d'application	FI (μ g/m²/h) ttes les 2h pdt 4 j. puis ttes les 4 jusqu'au 10 ^e j. FC (%)

								les cultures sur tout le champ	des PPP contrastés	
Prueger <i>et al.</i> , 2005		Metolachlore*	(1998) Dual II 8E (1999-2002) Dual II Magnum Bicep II Magnum	suivi pdt 5 ans (1998-2002) 10/06/98, 1/06/99, 13/06/2000, 20/06/2001, 24/04/2002 120h, USDA, Beltsville, Maryland	5		S	Mesures au champ (sol nu). Méthode AD à 0,15, 0,3, 0,6, 1,2, 1,95 m, 1 h après app., ttes les 1-2 h pdt 56 h puis ttes les 4 h	Effets rayonnement solaire, humidité relative et teneur en eau du sol	FI (ng/m²/s) FC (ng/m²)
Reichman <i>et al.</i> , 2011		Diazinon*		juin-juillet/2000, University of California, Davis, USA		Pulvé manuel	S	Mesures au champ au moyen de chambres de flux (40 x 40 x 6 cm). 3 expé avec des humidités du sol différentes	Effet humidité du sol en conditions extérieures semi-arides	FI (µg/cm²/min)
Rice <i>et al.</i> , 2002		(1) trifluraline*, (2) atrazine*, (3) metolachlore*, (4) chlorpyrifos, (5) α-endosulfan* et (6) β-endosulfan*	(1) Treflan 4EC (2) Nine-O, (3) Dual 8E, (4) Dragon, (5) (6) Thiodan	10-11h 16/06/1995 Beltsville, MD, USA	20	Pulvé° sur sol fraîchement labouré		Mesures au champ sur parcelle circulaire de 40 m de diamètre. Méthode PT.		FI (g/ha/h) FC (%) à 5 et 21 j.
Ross <i>et al.</i> , 1990	1a, 3	DCPA*	WP	04/1987, Davis Campus, CA, USA	21	Pulvé monté sur tracteur	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,2, 0,35, 0,55, 0,9 et 1,5 m de haut		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 21j FC (%) à 2h, 1, 4 et 21j
Siebers <i>et al.</i> , 1993 pas de pdf, en allemand)	1a	Lindane*	Nexit stark (80% lindane)	05/1991 Braunschweig DE	2	Pulvé avec buses Teejet	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,6, et 1,5 m de haut. 1 expé avec 2 séries de test (Δ° dosage, MC, microclimat)		FI (g/ha/h) à 2h, 1 et 2j FC (%) à 2h, 1 et 2j
Smelt <i>et al.</i> , 1997	1b, 2	(1) fenpropimorphe, (2) clopyralid	(1) EC (Corbel 750, Ciba-Geigy) (2) 4 L Matrigon, DoxElanco (100g/L)	15h 25/06/1996, Rhineland près de Jülich-Merzenhausen, DE	6	Pulvé Douven, rampe de 22 m munies de 44 buses Teejet XR11003	P	Mesures au champ (betterave). Méthodes AD et RB à 0,7, 0,9 et 1,2 m de haut	Compa méthode AD et méthode RB	FI (g/ha/h) à 0, 2 h, 1, 2, 3, 6 j. et FC (%) à 2 h, 1, 2, 3 et 6 j.
Stork <i>et al.</i> , 1998 (pas de pdf)	2	(1) clopyralid, (2) terbutylazine* clopyralid,					S	2 expé : tunnel de ventilation couplé à un lysimètre + mesures au champ à l'aide des méthodes AD et RB		
Taylor <i>et al.</i> , 1976	3	(1) dieldrine*, (2) heptachlore*	(1) pdt commercial Shell (en mélange avec	Avril-mai 1969 Coshocton Ohio, USA		Incorp. avant plt° du maïs		Mesures au champ (maïs). Méthodes AD et RB à 8 hteurs différentes et en se basant sur les obs° du lysimètre		FI (µg/m²/h)

			heptachlor), (2) pdt commercial Velsicol Corporation (en mélange avec dieltrin)							
Taylor <i>et al.</i> , 1977 (pas de pdf)	1b, 3	(1) dieldrine*, (2) heptachlore*	(1) pdt commercial Shell (en mélange avec heptachlore) , (2) pdt commercial Velsicol Corporation (en mélange avec dieltrin)	12/07/1973, Beltsville, Md., USA	23	Pulvé monté sur tracteur avec rampe de 6,4 m		Mesures au champ. Méthode AD à 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, et 1 m de haut sur <i>Dactylis glomerata</i>		FI (g/ha/h) à 0, 2, 6 h et 1, 2, 5, 8, 13 et 22 j FC (%) à 2, 6 h et 1, 2, 5, 8, 13 et 22,5 j
Turner <i>et al.</i> , 1978	1a	Chlorprophame	EC	05/1976, Frederick, Maryland, USA	50	pulvé	S	Mesures au champ. Méthode AD à 0,15, 0,3, 0,5, 0,75 et 1 m de haut	Effet formulation (pdt encapsulés / EC conventionn el)	FI (g/ha/h) à 2h, 1, 7 et 24j FC (%) à 2h, 1, 7 et 24j
Weber <i>et al.</i> , 2002 (pas de pdf)		Atrazine*			30		S	Mesures au champ au moyen de lysimètres + en lab et sous serre	Effet texture du sol	FC (%) à 30 j.
Whang <i>et al.</i> , 1993	1a	(1) Fonofos*, (2) chlorpyrifos- methyl, (3) atrazine*	EC (mélange simple fonofos chlorpyrifos, atrazine)	04/1990. Beltsville, MD, USA.	26	Pulvé° en surface	S	Mesures au champ à 0,98 m de haut. Méthode PT	Effet non labour	FI (g/ha/h) à 0, 2h, 1 et 26j FC (%) à 2h et 1, 4 et 26 j
White <i>et al.</i> , 1977		trifluraline*	EC	15/06/73 Watkinsville, Georgia, USA	120	Pulvé de surface avec buses à jet plat + incorp	S	Mesures au champ (soja) Méthode de bilan (<i>momentum balance method</i>) à 0,2, 0,8 et 1,6 m de haut sur 2 mats pdt app. et après incorp.		FI (g/ha/j) et FC (%) appliqué à 1, 2, 6, 18, 35, 49, 63, 76 et 120 j.
Wienhold & Gish, 1994	1a	(1) atrazine*, (2) alachlore*	(1) WP (solution commerciale , USA, et en mélange avec l'alachlore	06/1992 Central Maryland Research Center, Maelboro, MD, USA	35	Pulvé° en surface	S	Mesures au champ. Chambres agroécosystème en verre	Effets formulation et pratique de labour	FI (g/ha/h) à 1 et 35j FC (%) à 2h et 1, 12, 21 et 35 j

			comme CG) (2) CG (solution commerciale , USA et en mélange avec atrazine comme WP)							
Willis <i>et al.</i> , 1983	1b, 3	(1) toxaphène* (2) toxaphène* (3) DDT*	(1) NR, (2) (3) NR (mélange avec DDT)	(1) 16/08/1976, (2) (3) 27/08/1976 Clarkdale, Miss., USA	(1) 10,7 (2) (3) 32,7	App. En surface	P	Mesures au champ (coton). Méthode AD à 0,7, 1,3 et 2,1 m de haut		FI (g/ha/h) à 0, 1, 2, 12 h, 1, 5 et 10,7 j (+ 32,7 j. pour (2)(3)) FC (%) à 1, 2, 12 h, 1, 5 et 10,7 j. (+ 32,7 j. pour (2)(3))
Willis <i>et al.</i> , 1992		parathion-methyl*	EC (a) (dans eau) (b1)(b2)(b3) (dans huile + eau) (b4) (b5) (dans huile)	10h Août/sept. 1983, Oxford, Miss., USA	2	Pulvé avec (a) (b1) buses TX8 (b2) buses TX2 (b3) CDA-30 (b4) CDA-14 (b5) CDA-20	P	Mesures au champ (coton). Méthode indirecte de résidus sur les feuilles	Effet des variables microclim sur la disp° folaire du parathion- methyl pour différentes formulations	FC (%) à 1, 2, 12 h et 1 et 2 j
Yates, 2006		Triallate		Station de Moreno, University of California	6,5	Pulvé monté sur tracteur	S	Mesures au champ (sol nu). Méthodes micrométéorologiques (flux horizontaux + PT), de chambre et de résidus dans le sol. Mesures à 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1,2 et 1,7 m ttes les 2-4 h		FI en (g/ha/h)
Zhu <i>et al.</i> , 1998	2	(1) atrazine*, (2) metolachlore*		06/1993, 07/1994 de l'Ottawa au sud de l'Ontario, CA			P	Mesures aéroportées au champ (maïs + soja) à l'aide de la méthode REA		FI (ng/m²/s)

1a : Smit, 1997 ; 1b : Smit, 1998 ; 2: Bedos, 2000; 3: EPA, 1994; 4: Woodrow et al., 1997

Tableau 40 : Mesures en laboratoire ou en tunnel de ventilation des flux de volatilisation en post-application

Ces références sont fournies à titre indicatif mais cette liste ne prétend pas à l'exhaustivité.

Atienza et al., 2001 (pdf)		Triallate	AVADEx BW™		7 (sol sablons) 14 (sol)	Pulvé en surface	S	Mesures en tunnel de ventilation, sous contrôle de la vitesse du vent	Influence vitesse du vent et texture sol	% volatilisé par rapport aux 100 % de la dose initiale
-------------------------------	--	-----------	---------------	--	--------------------------------	---------------------	---	--	---	--

					argileux)				(argileux/sablonneux) sur les pertes cumulées	
Bedos et al., 2002b (pdf)		Trifluraline*	Solution commerciale (Treflan, DowElanco)	06/2000 Grignon, FR	8	Surface	S	Mesures au champ en tunnel de ventilation (N=3). Détermination des flux par bilan de masse		FI (ng/m²/s) FC (mg/m ou %)
Heath, 1992 (pas de réf.)	1b	(1) lambda-cyhalothrine (2) fluazifop-P-butyl* (3) flurochloridone (4) pyrimicarbe (5) prosulfocarbe	EC (SA (1) 5% (2) 12,5% (3) 25% + C ¹⁴ radiomarké), WP (SA (4) 50% (5) 80% + C ¹⁴ radiomarké)	NR	1	Pulvé° avec applicateur Linomat III tcl		Mesures en laboratoire sur haricots nains. Méthode indirecte des dépôts sur les feuilles		FC (%) à 1, 3, 5, 6, 7, 8 h et 1 j.
Lichiheb et al. 2015		Chlorothalonil, Epoxiconazole	m.a. pure & formulé (Banko, Opus	2012	1H, 3H, 6H, 24H	micropipette	P (blé)	Mesures en lab	Effet formulation	FI (ng/m/s) FC (kg/ha ou %) + distribution résidu dans compartiment foliaire
Rüdel & Waymann, 1992 (pas de pdf)	1b	Lindane*	SC (Nexit liquide)	Schmallenberg, DE	1,21	Pulvé avec buse Lechler FC 4-448	P	Mesures sur haricots en laboratoire en soufflerie avec chambre de volatilisation (2 x 0,85 x 0,85 m). 1 expé avec 3 séries de test (Δ° T°C, v du vent, HR)		FC (%) à 1, 3, 6 h et 1 et 1,21 j
Staffa (manip) – à compléter										
Rüdel & Waymann, 1992 (pas de pdf)	1b	Lindane*	SC (Nexit liquide)	Schmallenberg, DE	1,21	Pulvé avec buse Lechler FC 4-448	P	Mesures sur haricots en laboratoire en soufflerie avec chambre de volatilisation (2 x 0,85 x 0,85 m). 1 expé avec 3 séries de test (Δ° T°C, v du vent, HR)		FC (%) à 1, 3, 6 h et 1 et 1,21 j
Staimer et al., 1996 (pas de pdf)	1b	Fenpropimorphe	EC (Corbel 750, Ciba-Geigy, radiomarké C ¹⁴)	Neustadt, DE	4	Pulvé° en surface avec buse mobile Teejet E 8001	(1) P (2) S	(1) Mesures en laboratoire en chambre de volat (2 x 0,85 x 0,85) sur de l'orge d'été. 1 expé avec 3 séries de test pour des % d'interception différents		FC (%) à 1, 3, 6 h et 1, 2, 3 et 4 j (depuis sol et plante)
Stork et al., 1994 (pdf)	1b	Parathion-ethyl*	WP (40% SA avec C ¹⁴ radiomarké)	13/07/1993, Jülich DE	6	Pulvé° avec buse mobile Teejet E 8004E		Mesures en laboratoire avec chambre de volat connecté à une soufflerie sur haricots nains en utilisant du C ¹⁴ radiomarké		FC (%) à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 j
Sundaram & Sundaram, 1989 (pas de pdf)	1b	(1) aminocarbe* (2) fenitrothion* (3) mexacarbate*	(1) EC (Matacil 180F + surfactant	Sault Ste Marie CA	0,5	Pulvé en chambre		Mesures en laboratoire en chambre de volat (1,2 x 0,6 x 0,9 m) sur plants de sapins baumiers		FC (%) à 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 h

			Atlox 3409F dans eau) (2) technique (Sumithion 97% + surfactant Atlox 3409F + co-surfactant Dowanol TPM dans eau) (3) EC (Zectran UCZF19+ surfactant Atlox 3409F dans eau)							
Waymann & Rüdel, 1995 (pas de pdf)	1a, 1b	Lindane*	SC (Nexit liquide, 80% lindane)	NR	(a) 1 (b) 1,21	Pulvé° en surface avec buse mobile Teejet 8001EVS	(a) S, (b) P	Mesures en laboratoire en soufflerie Séries de test (Δ° dosage, air, vitesse du vent, HR) (a) x 5 (b) x 3 sur haricots verts	Effets vitesse du vent, dosage et surface de test	FI (g/ha/h) à (a) 0, 2h et 1j (b) 1h FC (%) à (a) 2h et 1j et (b) 1, 3, 6, 7 h, 23h et 1 et 1,21 j
Weber et al., 2007 (pdf)		Atrazine*, metolachlore*, primisulfuron-methyl*			128			Mesures en lab Méthode indirecte des résidus au sol (lysimètres)		
Wienhold et al., 1993 (pdf)	1a	(1) atrazine*, (2) alachlore*, (3)	Solution commerciale , USA		35	Pulvé° manuelle en surface	S	Mesures en laboratoire. Chambres agroécosystèmes en verre (1,5 x 0,5 x 1 m). 2 expé avec 3 séries de test (Δ° T°C sol)		FI (g/ha/h) à 1 et 35j FC (%) à 2h, 1, 35j

Références

- Andersen, H. V., R. Bossi, N. O. Jensen, P. B. Sørensen, N. H. Spliid, et P. K. Jensen. 2006. « Measurements of the Volatilization of Pesticides from Bare Soil and Crop after Application. » Report no. 587. DK-4000 Roskilde, Denmark: National Environmental Research Institute. http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR587.pdf.
- Atienza, J., M. T. Tabernero, J. Alvarez-Benedi, et M. Sanz. 2001. « Volatilisation of triallate as affected by soil texture and air velocity. » *Chemosphere* 42 (3): 257-61. doi:10.1016/S0045-6535(00)00075-8.
- Baker, J. M., W. C. Koskinen, et R. H. Dowdy. 1996. « Volatilization of EPTC: Simulation and Measurement ». *Journal of Environment Quality* 25 (1): 169. doi:10.2134/jeq1996.00472425002500010022x.
- Bedos, C. 2000. « 2. Synthèse bibliographique des méthodes expérimentales d'estimation des flux de volatilisation de pesticides vers l'atmosphère. » Rapport interne. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.
- Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, D. Flura, S. Masson, E. Barriuso, et P. Cellier. 2002. « Rate of Pesticide Volatilization from Soil: An Experimental Approach with a Wind Tunnel System Applied to Trifluralin ». *Atmospheric Environment* 36 (39-40): 5917-25. doi:10.1016/S1352-2310(02)00775-6.
- Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, B. Gabrielle, D. Flura, B. Durand, E. Barriuso, et P. Cellier. 2006. « Measurement of Trifluralin Volatilization in the Field: Relation to Soil Residue and Effect of Soil Incorporation ». *Environmental Pollution* 144 (3): 958-66. doi:10.1016/j.envpol.2006.01.043.
- Bedos, C., M.-F. Rousseau-Djabri, B. Loubet, B. Durand, D. Flura, O. Briand, et E. Barriuso. 2010. « Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue ». *Environmental Science and Technology* 44 (7): 2522-28. doi:10.1021/es9030547.
- Berg, F. van den, G. Bor, R.A. Smidt, A.E. van de Peppel-Groen, J.H. Smelt, T. Müller, et T. Maurer. 1995. « Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop ». Wageningen, SC-DLO, 1995. Report 102, 59 pp.
- Boehncke, A., J. Siebers, et H.-G. Nolting. 1990. « Investigations of the Evaporation of Selected Pesticides from Natural and Model Surfaces in Field and Laboratory ». *Chemosphere* 21 (9): 1109-24. doi:10.1016/0045-6535(90)90132-D.
- Bor, G., F. van den Berg, J. H. Smelt, R. A. Smidt, A. E. van de Peppel-Groen, et M. Leistra. 1995a. « Volatilization of tri-allate, ethoprophos and parathion measured with four methods after spraying on a sandy soil. » Report 104. Wageningen: SC-DLO.
- Bor, G., F. van den Berg, J. H. Smelt, A. E. van de Peppel-Groen, et M. Leistra. 1995b. « Vervluchtiging van EPTC, tri-allat en parathion na bespuiting van een kleigrond. » rapport 394. Wageningen, The Netherlands: DLO-Winand Staring Centre.
- Briand, O, M Millet, F Bertrand, P Cellier, C Bedos, et R Seux. 2003. « Atmospheric Concentrations and Volatilisation Fluxes of Two Herbicides Applied on Maize ». *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (7): 675-79.
- Carlsen, S.C.K., N.H. Spliid, et B. Svensmark. 2006. « Drift of 10 Herbicides after Tractor Spray Application. 1. Secondary Drift (evaporation) ». *Chemosphere* 64 (5): 787-94. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.061.
- Cessna, A. J., L. A. Kerr, E. Pattey, T. Zhu, et R. L. Desjardins. 1995. « Field comparison of polyurethane foam plugs and mini-tubes containing Tenax-TA resin as trapping media for the aerodynamic gradient measurement of trifluralin vapour fluxes ». *Journal of Chromatography A, Chromatography and Electrophoresis in Environmental Analysis: Air Pollution*, 710 (1): 251-57. doi:10.1016/0021-9673(95)00081-W.
- Clendening, L. D., W. A. Jury, et F. F. Ernst. 1990. « A Field Mass Balance Study of Pesticide Volatilization, Leaching and Persistence. Chapter 4. » In *Long Range Transport of Pesticides / David A. Kurtz, Editor*, par J. Kurz, 47-60. Lewis Chelsea Mich. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301731285>.
- Cliath, M. M., W. F. Spencer, W. J. Farmer, T. D. Shoup, et Raj Grover. 1980. « Volatilization of S-ethyl N,N-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and after flood irrigation of an alfalfa field ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28 (3): 610-13. doi:10.1021/jf60229a011.
- Ferrari, F., M. Trevisan, et E. Capri. 2003. « Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application. » *Journal of Environmental Quality* 32 (5): 1623-33.
- Ferrari, F., D. G. Karpouzas, M. Trevisan, et E. Capri. 2005. « Measuring and Predicting Environmental Concentrations of Pesticides in Air after Application to Paddy Water Systems. » *Environmental Science & Technology* 39 (9): 2968-75. doi:10.1021/es048342i.

- Gish, T. J., A. Sadeghi, et B. J. Wienhold. 1995. « Volatilization of Alachlor and Atrazine as Influenced by Surface Litter ». *Chemosphere* 31 (4): 2971-82. doi:10.1016/0045-6535(95)00157-4.
- Gish, T. J., J. H. Prueger, W. P. Kustas, C. S. T. Daughtry, L. G. McKee, A. Russ, et J. L. Hatfield. 2009. « Soil Moisture and Metolachlor Volatilization Observations over Three Years ». *Journal of Environment Quality* 38 (5): 1785. doi:10.2134/jeq2008.0276.
- Glottfelty, D. E., A. W. Taylor, B. C. Turner, et W. H. Zoller. 1984. « Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32 (3): 638-43. doi:10.1021/jf00123a053.
- Glottfelty, D. E., M. M. Leech, J. Jersey, et A. W. Taylor. 1989. « Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37 (2): 546-51. doi:10.1021/jf00086a059.
- Glottfelty, D. E., C. J. Schomburg, M. M. McChesney, J. C. Sagebiel, et J. N. Seiber. 1990. « Studies of the distribution, drift, and volatilization of diazinon resulting from spray application to a dormant peach orchard ». *Chemosphere* 21 (10-11): 1303-14. doi:10.1016/0045-6535(90)90146-K.
- Grover, R., S. R. Shewchuk, A. J. Cessna, A. E. Smith, et J. H. Hunter. 1985. « Fate of 2,4-D Iso-Octyl Ester after Application to a Wheat Field. » *Journal of Environment Quality* 14 (2): 203. doi:10.2134/jeq1985.00472425001400020011x.
- Grover, R., A. E. Smith, S. R. Shewchuk, A.J. Cessna, et J.H. Hunter. 1988. « Fate of Trifluralin and Triallate Applied as a Mixture to a Wheat Field ». *Journal of Environment Quality* 17 (4): 543. doi:10.2134/jeq1988.00472425001700040004x.
- Haenel, H. D., et J. Siebers. 1995. « Lindane Volatilization under Field Conditions: Estimation from Residue Disappearance and Concentration Measurements in Air. » *Agricultural and Forest Meteorology* 76 (3/4): 237-57. doi:10.1016/0168-1923(94)02213-4.
- Harper, L. A., L. L. McDowell, G. H. Willis, S. Smith, et L. M. Southwick. 1983. « Microclimate Effects on Toxaphene and DDT Volatilization from Cotton Plants1 ». *Agronomy Journal* 75 (2): 295. doi:10.2134/agronj1983.00021962007500020031x.
- Houbraken, M.; van den Berg, F.; Butler Ellis, C. M.; Dekeyser, D.; Nuytens, D.; De Schampheleire, M.; Spanoghe, P. 2016. Volatilisation of pesticides under field conditions: inverse modelling and pesticide fate models. *Pest. Manag. Sci.*, 72 (7), 1309–1321.
- Jenkins, J. J., R. J. Cooper, et A. S. Curtis. 1990. « Comparison of pendimethalin airborne and dislodgeable residues following application to turfgrass. » In *Long Range Transport of Pesticides*, par D. A. E. Kurtz, 29-46. Chelsea, MI: Lewis Publishers.
- Jensen, N. O., et H. V. Andersen. 2008. « Estimation of Emission Fluxes from a Horizontal Flux Budget Method, Exemplified with Determination of Pesticide Volatilization. » *Environmental Pollution* 156 (1): 193-98. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.021.
- Kubiak, R., T. Muller, T. Maurer, et K. W. Eichhorn. 1995. « Volatilization of Pesticides from Plant and Soil Surfaces—Field Versus Laboratory Experiments ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58 (1-4): 349-58. doi:10.1080/03067319508033136.
- Leistra, M., J.H. Smelt, et F. van den Berg. 2005. « Measured and Computed Volatilisation of the Fungicide Fenpropimorph from a Sugar Beet Crop ». *Pest Management Science* 61 (2): 151-58.
- Leistra, M., J. H. Smelt, J. H. Weststrate, F. van den Berg, et R. Aalderink. 2006. « Volatilization of the Pesticides Chlorpyrifos and Fenpropimorph from a Potato Crop ». *Environmental Science and Technology* 40 (1): 96-102.
- Majewski, M. S., D. E. Glottfelty, et J. N. Seiber. 1989. « A comparison of the aerodynamic and the theoretical-profile-shape methods for measuring pesticide evaporation from soil ». *Atmospheric Environment* (1967) 23 (5): 929-38. doi:10.1016/0004-6981(89)90297-7.
- Majewski, M. S., D. E. Glottfelty, U. Kyaw Tha Paw, et J. N. Seiber. 1990. « A Field Comparison of Several Methods for Measuring Pesticide Evaporation Rates from Soil ». *Environmental Science and Technology* 24 (10): 1490-97.
- Majewski, M. S., M. M. Mcchesney, et J. N. Seiber. 1991. « A Field Comparison of Two Methods for Measuring DCPA Soil Evaporation Rates ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 10 (3): 301-11. doi:10.1002/etc.5620100302.
- Majewski, M., R. Desjardins, P. Rochette, E. Pattey, J. Seiber, et D. Glottfelty. 1993. « Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for measuring pesticide volatilization fluxes ». *Environmental Science & Technology* 27 (1): 121-28. doi:10.1021/es00038a012.

- Nash, R. G. 1983. « Comparative volatilization and dissipation rates of several pesticides from soil ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31 (2): 210-17. doi:10.1021/jf00116a007.
- Nash, R. G. 1989a. « Volatilization and Dissipation of Acidic Herbicides from Soil under Controlled Conditions ». *Chemosphere* 18 (11-12): 2363-73.
- Nash, R. G. 1989b. « Models for estimating pesticide dissipation from soil and vapor decline in air. » *Chemosphere* 18: 2375-81.
- Parmele, L. H., E. R. Lemon, et A. W. Taylor. 1972. « Micrometeorological Measurement of Pesticide Vapor Flux from Bare Soil and Corn under Field Conditions ». *Water, Air, and Soil Pollution* 1 (4): 433-51. doi:10.1007/BF00250662.
- Pattey, E., A.J. Cessna, R.L. Desjardins, L.A. Ken, P. Rochette, G. St-Amour, T. Zhu, et K. Headrick. 1995. « Herbicides Volatilization Measured by the Relaxed Eddy-Accumulation Technique Using Two Trapping Media ». *Agricultural and Forest Meteorology* 76 (3-4): 201-20. doi:10.1016/0168-1923(95)02225-M.
- Prueger, J. H., J. L. Hatfield, et T. J. Sauer. 1999. « Field-Scale Metolachlor Volatilization Flux Estimates from Broadcast and Banded Application Methods in Central Iowa. » *Journal of Environmental Quality* 28 (1): 75-81.
- Prueger, J. H., T. J. Gish, L. L. McConnell, L. G. Mckee, J. L. Hatfield, et W. P. Kustas. 2005. « Solar Radiation, Relative Humidity, and Soil Water Effects on Metolachlor Volatilization ». *Environmental Science & Technology* 39 (14): 5219-26. doi:10.1021/es048341q.
- Reichman, R., D. E. Rolston, S. R. Yates, et T. H. Skaggs. 2011. « Diurnal Variation of Diazinon Volatilization: Soil Moisture Effects ». *Environmental Science & Technology* 45 (6): 2144-49. doi:10.1021/es102921r.
- Rice, C. P., C. B. Nochetto, et P. Zara. 2002. « Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos, Alpha-Endosulfan, and Beta-Endosulfan from Freshly Tilled Soil. » *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (14): 4009-17. doi:10.1021/jf011571t.
- Ross, L. J., S. Nicosia, M. M. McChesney, K. L. Hefner, D. A. Gonzalez, et J. N. Seiber. 1990. « Volatilization, Off-Site Deposition, and Dissipation of DCPA in the Field ». *Journal of Environment Quality* 19 (4): 715. doi:10.2134/jeq1990.00472425001900040014x.
- Rüdel, H., et B. Waymann. 1992. « Volatility testing of pesticides in a wind tunnel. » In *Proceedings Brighton Crop Protection Conference. Pests and Diseases. 1992*. Brighton Crop Protection Council (BCPC), Farnham, Surrey, UK.
- Siebers, J., H. D. Haenel, et D. Gottschild. 1993. « Untersuchungen zur Verfluchtigung von Lindan unter Freilandbedingungen - Bestimmung aus Konzentrationsmessungen in Luft und aus Rückstandsmessungen. » *Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes* 45 (11): 240-46.
- Smelt, J. H., R. A. Smidt, F. van den Berg, A. M. Matser, A. Stork, et H. Ophoff. 1997. « Volatilization of fenpropimorph and clopyralid after spraying onto a sugar beet crop ». Wageningen, SC-DLO, 1997. Report 136, 45 pp.
- Smit, A. A. M. F. R., F. van den Berg, et M. Leistra. 1997. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Fallow Soil ». Environmental Planning Bureau Series 2. Wageningen: DLO Winand Staring Centre.
- Smit, A. A. M. F. R., M. Leistra, et F. van den Berg. 1998. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Plants ». 1387-4292. Environmental Planning Bureau Series 4. Wageningen: DLO Winand Staring Centre.
- Staimer, N., T. Müller, et R. Kubiak. 1996. « Volatilization of 14C-Labelled Fenpropimorph after Application to Plants and Soil under Simulated Outdoor Conditions ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 65 (1-4): 183-91. doi:10.1080/03067319608045553.
- Stork, A., R. Witte, et F. Fuhr. 1994. « A Wind Tunnel for Measuring the Gaseous Losses of Environmental Chemicals from the Soil/plant System under Field-like Conditions. » *Environmental Science and Pollution Research International* 1 (4): 234-45. doi:10.1007/BF02986536.
- Stork, A., H. Ophoff, J. Smelt, et F. Führ. 1998. « Volatilization of clopyralid and terbuthylazine under field conditions: comparison of field and wind-tunnel experiments. » *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz* 16: 745-55.
- Sundaram, K. M. S., et A. Sundaram. 1989. « Relative volatilization of three insecticides from deposits on fir foliage following spray application under laboratory conditions ». *Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes* 24 (2): 167-82. doi:10.1080/03601238909372642.
- Taylor, A. W., D. E. Glotfelty, B. L. Glass, H. P. Freeman, et W. M. Edwards. 1976. « Volatilization of Dieldrin and Heptachlor from a Maize Field. » *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 24 (3): 625-31. doi:10.1021/jf60205a030.

Taylor, A. W., D. E. Glotfelty, B. C. Turner, R. E. Silver, H. P. Freeman, et A. Weiss. 1977. « Volatilization of dieldrin and heptachlor residues from field vegetation ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 25 (3): 542-48. doi:10.1021/jf60211a021.

Turner, B. C., D. E. Glotfelty, A. W. Taylor, et D. R. Watson. 1978. « Volatilization of Microencapsulated and Conventionally Applied Chlorpropham in the Field1 ». *Agronomy Journal* 70 (6): 933. doi:10.2134/agronj1978.00021962007000060010x.

Waymann, B., et H. Rüdel. 1995. « Influence of air velocity, application dose, and test area size on the volatilisation of lindane. » *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58 (1-4): 371-78. doi:10.1080/03067319508033138.

Weber, J. B., D. H. Hardy, et R. B. Leidy. 2002. « Laboratory, Greenhouse, and Field Lysimeter Studies of ¹⁴C-Atrazine Volatilization ». In *Pesticide Environmental Fate*, 813:125-42. ACS Symposium Series 813. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2002-0813.ch009>.

Whang, J. M., C. J. Schomburg, D. E. Glotfelty, et A. W. Taylor. 1993. « Volatilization of Fonofos, Chlorpyrifos, and Atrazine from Conventional and No-till Surface Soils in the Field ». *Journal of Environmental Quality* 22 (1): 173-80.

White, A. W.; Harper, L. A.; Leonard, R. A.; Turnbull, J. W. Trifluralin volatilization losses from a soybean field. *Journal of Environmental Quality* 1977, 6 (1), 105–110. doi:10.2134/jeq1977.00472425000600010023x.

Wienhold, B. J., A. M. Sadeghi, et T. J. Gish. 1993. « Effect of Starch Encapsulation and Temperature on Volatilization of Atrazine and Alachlor ». *Journal of Environment Quality* 22 (1): 162-66. doi:10.2134/jeq1993.00472425002200010021x.

Wienhold, B.J., et T.J. Gish. 1994. « Effect of Formulation and Tillage Practice on Volatilization of Atrazine and Alachlor ». *Journal of Environment Quality* 23 (2): 292-98. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300020011x.

Willis, G. H., L. L. McDowell, L. A. Harper, L. M. Southwick, et S. Smith. 1983. « Seasonal Disappearance and Volatilization of Toxaphene and DDT from a Cotton Field1 ». *Journal of Environment Quality* 12 (1): 80. doi:10.2134/jeq1983.00472425001200010013x.

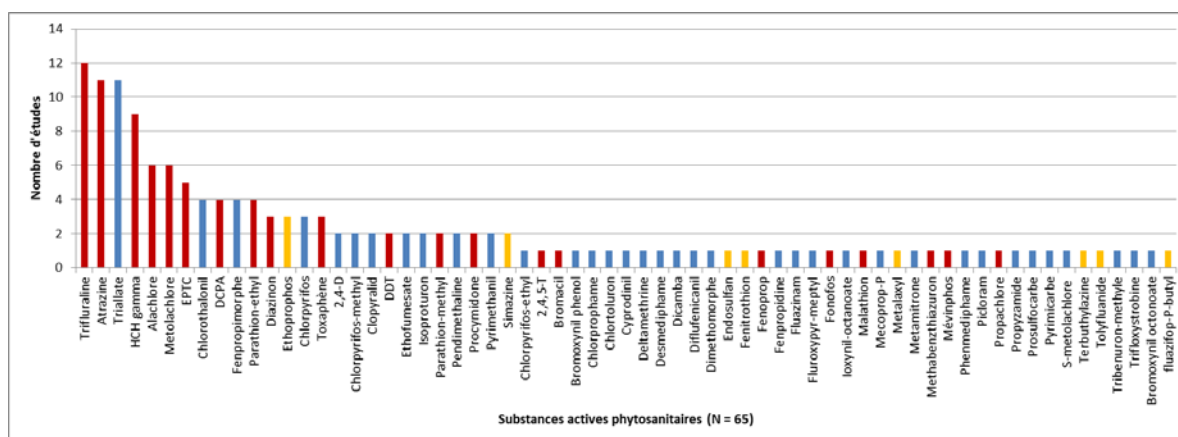
Willis, G. H., Le. L. McDowell, S. Smith, et L. M. Southwick. 1992. « Effect of Weather Variables on Methyl Parathion Disappearance from Cotton Foliage ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 48 (3): 394-400. doi:10.1007/BF00195638.

Yates, S.R. 2006. « Measuring Herbicide Volatilization from Bare Soil ». *Environmental Science and Technology* 40 (10): 3223-28. doi:10.1021/es060186n.

Zhu, T., R. L. Desjardins, J. I. MacPherson, E. Pattey, et G. St. Amour. 1998. « Aircraft Measurements of the Concentration and Flux of Agrochemicals. » *Environmental Science & Technology* 32 (8): 1032-38. doi:10.1021/es970246c.

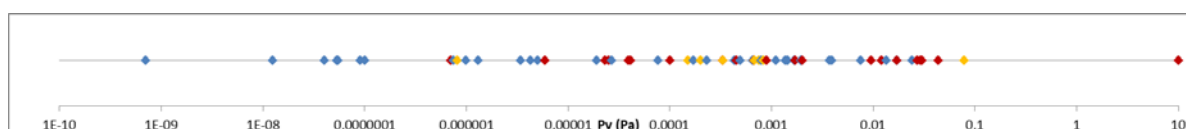
Cette synthèse montre:

- **Des études régulières depuis les années 90 mais en nombre relativement faible**, avec en général 1 étude répertoriée par an jusqu'à un maximum de 8 en 1995 ;
- **Une grande variabilité de protocoles de suivi, notamment en termes de méthodes et de durées de suivi** : de quelques heures à quelques mois, auquel cas le suivi n'est pas en continu, avec des fréquences de prélèvement également variables (résultant en général d'un compromis entre les contraintes de la méthode utilisée, les limites de quantification en termes d'analyse chimique qui impose un compromis entre durée de prélèvement et débit de prélèvement et les coûts résultant) ;
- **Une majorité de jeux de données portant sur la volatilisation depuis le sol** : Pour les applications sur plante, il s'agit d'application sur blé, laitue, chou-rave, haricot vert, luzerne, pêcher, betterave, ray-grass, pomme de terre, orge, coton. Nous avons recensé un jeu de données de volatilisation depuis l'eau ;
- Au total, **ces études portent sur une soixantaine de substances actives différentes dont 29 interdites en France** (dont 21 actuellement interdites en Europe), avec un maximum de 12 études portant sur la trifluraline (composé particulièrement volatile), 11 sur l'atrazine ou 9 sur le lindane, toutes actuellement interdites (voir Graphe 7). **Les substances autorisées actuellement ont en général fait l'objet d'une seule ou deux études**, sauf le triallate avec 11 études, le chlorothalonil et le fenpropimorphe (4 chacun) ou le chlropyriphos avec 3 études. Ces études ont porté majoritairement sur des herbicides, puis les insecticides et enfin les fongicides ;
- **Une large gamme de pression de vapeur a été explorée** d'environ 10^{-9} Pa à 10 Pa, avec cependant un plus grand nombre d'étude pour des composés de l'ordre de 10^{-6} , à 10^{-1} Pa.

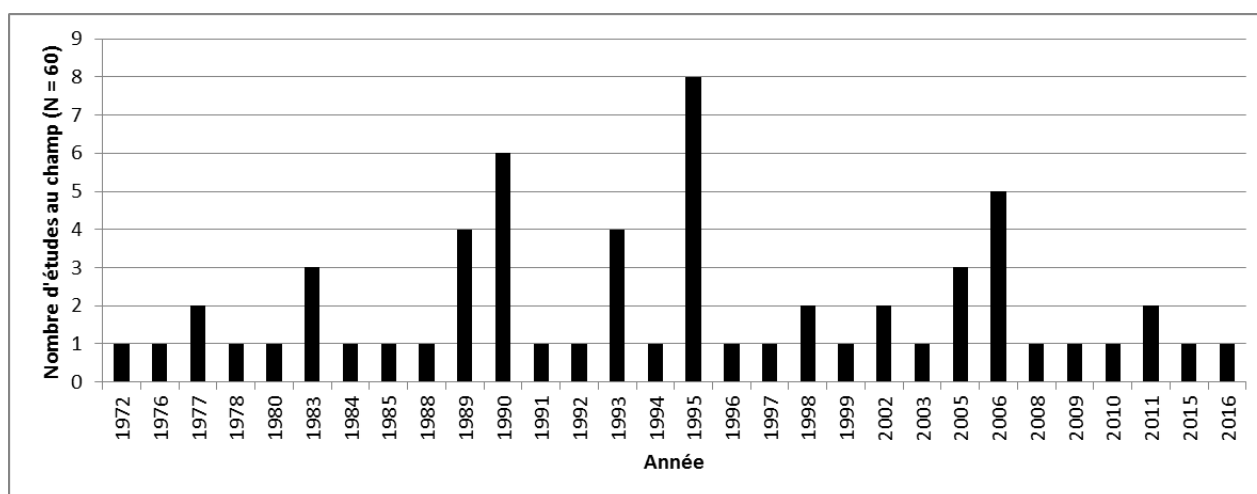


Graph 7 : Substances actives ayant fait l'objet de mesures de flux de volatilisation (toutes conditions confondues)

(rouge : interdite en Europe, orange : interdite en France mais autorisée dans d'autres pays européens ; bleu : autorisée en France)



Graph 8 : Pressions de vapeur des substances phytopharmaceutiques étudiées



Graph 9 : Nombre d'études réalisés au champ de 1972 à 2016 (N = 60)

3.2 Leviers d'action existants pour limiter les transferts : technologiques (formulation, pulvérisation...), agronomiques, aménagements...

Pour limiter les pertes pendant l'application

Les traitements sont essentiellement réalisés par pulvérisation.

Les traitements herbicides sont réalisés à la lance ou par des systèmes à rampe horizontale, souvent protégés par des caches et ont donc peu de contribution aux contaminations aériennes pendant les applications.

En cultures basses (grandes cultures et maraichage), les traitements insecticides et fongicides sont réalisés avec des rampes à jet projeté, le jet étant dirigé vers le sol.

En viticulture et en arboriculture, les traitements fongicides et insecticides font en général l'objet d'une assistance d'air qui a pour objectif d'améliorer la pénétration des gouttelettes de pulvérisation dans le feuillage mais qui conduit à une moins bonne maîtrise du jet et à des pertes vers l'air plus importantes qu'en cultures basses. Ces pertes sont variables en fonction de l'orientation du jet (plus ou moins bien réglée, d'autant que les traitements couvrent souvent plusieurs rangs de végétation en particulier en vigne), du type de pulvérisation (jet projeté, porté, pneumatique), de la configuration du pulvérisateur (face par face, face par face avec panneaux récupérateurs ou voutes traitant par-dessus la végétation), du type de buses utilisées (classiques ou à limitation de dérive) et des conditions météorologiques lors des traitements (température, hygrométrie, vitesse et direction du vent). Au final, une portion non négligeable de produit va contaminer l'air sous forme particulaire ou gazeuse. Pour la phase particulaire, Irstea, suite aux travaux menés dans le cadre du programme européen Life Aware⁹⁸, en viticulture, évalue cette fraction à 30 à 40% des produits émis avec différents types de pulvérisateurs. Les pertes en phase gazeuse ont été très peu étudiées à ce jour.

Les mesures de réduction de la dérive (aérienne et sédimentaire) peuvent être classées en mesures directes et indirectes selon qu'elles visent une réduction à la source pour les premières ou une réduction en captant et en interceptant la dérive de pulvérisation pour les secondes. Le tableau suivant répertorie ces différentes options.

⁹⁸ http://life_aware.teledetection.fr/

Tableau 41 : Mesures de réduction de la dérive de pulvérisation

MESURES DIRECTES	Réduction	Culture	Remarques	Opportunités et difficultés
<i>Au niveau des équipements et des produits de pulvérisation</i>				
Utiliser des appareils confinant la pulvérisation (panneaux récupérateurs)	++++	Vigne	Dépôts plus importants sur le végétal et pertes dans l'air (et sur les sols) moindres. La bouillie excédentaire est récupérée au lieu d'être perdue dans l'environnement. Cela permet une économie de PPP de l'ordre de 30 à 40% en vigne sur une saison et limite la pollution de l'environnement.	Problèmes d'encombrement de ce type de matériel (risque d'accrochage, difficulté à manœuvrer en bout de parcelles). Allongement des temps de chantier, coût plus élevé des pulvérisateurs à panneaux récupérateurs par rapport à des appareils classiquement utilisés (ex : aéroconvecteurs ou voûtes pneumatiques)
Utiliser des appareils limitant la distance buse/cible (dispositifs de traitement face par face)	++	Vigne/arbo	Dépôts plus importants sur le végétal et pertes dans l'air moindres	En viticulture, appareils moins maniables que les voûtes ou aéroconvecteurs (risques d'accrochage), allongement des temps de chantier.
Utiliser des buses appropriées (produisant des gouttelettes > à 100µm) en particulier utilisation de buses anti dérive (à injection d'air par exemple)	+	Toutes cultures	Dépôts plus importants sur le végétal et pertes dans l'air moindres	Des débats sont toujours en cours concernant d'éventuelles pertes d'efficacité sur certains bioagresseurs liées à la production, par ce type de buses, de gouttes ayant des diamètres plus importants que les buses classiques
Utiliser des appareils limitant la distance buse/cible (dispositifs de traitement face par face) et équipés de buses anti-dérive	+++	Vigne/arbo	Dépôts plus importants sur le végétal et pertes dans l'air moindres	Appareils moins maniables que les voûtes ou aéroconvecteurs (risques d'accrochage), allongement des temps de chantier et questions sur l'efficacité des buses anti-dérive sur certains bioagresseurs. Suivant les réglages, les pertes au sol peuvent être très importantes.
Opter pour une pulvérisation avec assistance d'air		Vigne/arbo	Amélioration la pénétration de la bouillie à l'intérieur du feuillage et la couverture des feuilles en particulier sur les faces inférieures des feuilles et donc potentiellement augmentation de l'efficacité du produit sur les bioagresseurs	Si le flux d'air est trop important par rapport au volume et à la densité de végétation à traiter, les pertes vers l'air et au sol peuvent être très importantes
Utiliser des adjuvants ⁹⁹ ayant la mention « limitation de dérive »	+/- f(spécialité commerciale avec	Grandes cultures	Au cas par cas	Fonction de la formulation du produit

⁹⁹ L'analyse des références existantes sur les effets des adjuvants sur les émissions dans l'air à l'application pourrait être approfondie.

	laquelle l'adjuvant est associé)			
<i>Au niveau des pratiques d'application</i>				
Diminuer la hauteur de la rampe	++	Grandes cultures		Risque d'accrochage avec les rampes de grandes dimensions à vitesse élevée
Réduire la vitesse d'avancement du pulvérisateur	+	Toutes cultures	Vitesse optimum < 6-8 km/h, mais pour diminuer les temps de chantiers, les tendances sont à l'augmentation de la vitesse d'avancement aussi bien en grandes cultures qu'en viticulture et arboriculture	Temps passé
Réduire le flux d'air	+/-	Arbo	Il faut arriver à réduire la dérive aérienne sans affecter l'homogénéité des dépôts sur le végétal. Etendue de la réduction fonction des conditions de vent et de la densité d'arbres.	Plume de pulvérisation plus vulnérable aux vents transverses réduisant la pénétration de pulvérisation. L'idéal serait de pouvoir ajuster le flux d'air en fonction de l'architecture du végétal et de la porosité mais sur la plupart des pulvérisateurs commerciaux il n'est pas possible d'ajuster précisément le flux d'air.
Bien régler le pulvérisateur pour que les jets de pulvérisation atteignent la cible afin de limiter au maximum les pertes. Adapter les réglages en fonct. du développement végétatif de la plante	+++	Vigne/arbo /maraichag e		Certains appareils de pulvérisation ne sont pas faciles à régler
Informier & former les agriculteurs sur le fonctionnement des matériels de pulvérisation	++++	Tts cult. mais plus particulièrement cult. perennes	L'ensemble des techniciens en agroéquipement constatent que la plupart des agriculteurs ne connaissent pas le fonctionnement de leur pulvérisateur et ne savent pas régler correctement leurs pulvérisateurs	Peu de conseils en agroéquipement sur le terrain
<i>Au niveau des conditions météorologiques</i>				
Traiter en conditions atmosphériques stables ¹⁰⁰	+	Toutes cultures	En conditions atmosphériques instables, le panache de pulvérisation est plus large et la	Contraintes liés à l'organisation des chantiers Attention, les applications en conditions stables peuvent

¹⁰⁰ Pour reprendre les propos de Gil (2007), une atmosphère est dite stable lorsque « la température du sol est inférieure à la température de l'air au-dessus, le flux de chaleur sensible est alors dirigé vers le sol et il y a destruction de la turbulence dynamique. Cet état est caractérisé par la présence de cieux clairs et calme (nuit). Le mélange est peu

			quantité de liquide de pulvérisation partant vers le haut plus importante	générer des concentrations dans l'air plus élevées qu'en conditions instables et avoir des conséquences en termes d'exposition sanitaire pour les travailleurs et les riverains
Traiter en conditions de vent faible ($v < 10-15$ km/h)	++	Toutes cultures		Il est interdit de traiter par vent supérieur à 19 Km/h (3 sur l'échelle de Beaufort) Contraintes liés à l'organisation des chantiers
Traiter tôt le matin ou en fin de journée en conditions de température faible et d'humidité relative de l'air forte	+++	Toutes cultures	Il faut absolument éviter les traitements par fortes chaleurs $> 25^{\circ}$. L'augmentation de $T^{\circ}\text{C}$ et la diminution du % d'hygrométrie conduisent à une augmentation très importante du taux d'évaporation de l'eau de la gouttelette	Action qui permet de mieux atteindre la cible. En effet, si la gouttelette est petite, la température de l'air élevée et l'hygrométrie faible, elle risque de s'évaporer avant d'atteindre la cible.

turbulent et il y a une accumulation des polluants dans les basses couches de l'atmosphère. Le risque que les pesticides se déposent en dehors la cible est alors important (PISC, 2002).

Pour limiter les pertes en post-application par volatilisation

Plusieurs **pistes** de leviers d'action pour réduire les pertes de produits phytopharmaceutiques par volatilisation en post-application peuvent être citées. Mise à part la réduction des doses, le nombre de travaux réalisés à leur encontre reste cependant insuffisant pour conclure à leur efficacité pour l'ensemble des composés chimiques et des conditions environnementales. La volatilisation dépendant de facteurs de nature diverse (propriétés physico-chimiques, conditions pédoclimatiques, pratiques) et étant en interaction avec plusieurs processus, les effets engendrés par un levier doivent être évalués dans toute la complexité de ces relations. Aussi, sont présentés ci-dessous différentes pistes relevées, accompagnés de quelques-unes des publications y faisant référence. Chacun de ces points ouvre sur des pistes de recherche développées en partie IV. L'effet de l'addition d'adjuvants commence à être exploré (Houbraken et al. 2015).

Tableau 42 : Leviers d'action pour limiter les pertes vers l'atmosphère en post-application

Mesures	Remarques	Références
<i>Au niveau des produits de traitement</i>		
Recours à des produits de substitution moins volatiles	Complexe car l'effet de la formulation mal connu	
Réduction de la dose appliquée	La diminution des doses engendrent une moindre contamination de l'environnement en général	Robert <i>et al.</i> (2015) ¹⁰¹
Choix de la formulation	Usage de produits encapsulés ou granules (mais peu de références)	Turner <i>et al.</i> (1978) ; Gish <i>et al.</i> (1995)
	Formulation favorisant la pénétration foliaire de produits systémiques	Lichiheb <i>et al.</i> (2015)
<i>Au niveau des pratiques</i>		
Incorporation des produits phytopharmaceutiques dans le sol	Effet positif observé de l'incorporation sur la réduction de la volatilisation de la trifluraline	Bedos <i>et al.</i> (2006)
Traitement sur résidus de culture (soit sur des terres où travail réduit du sol)	Effet contradictoire observé de la présence de mulch sur la réduction de la volatilisation	+ : Gish <i>et al.</i> (1995) – Traitement au sol - : Whang <i>et al.</i> (1993) Contrasté : Prueger <i>et al.</i> (1999) – Traitement herbicide préémergent
Prise en compte du développement du couvert végétal pour optimiser l'interception de la pulvérisation		Robert <i>et al.</i> (2015)
<i>Au niveau des conditions météorologiques</i>		
Heure d'application en conditions de température faible	Complexe : Volatilisation augmentant avec la température mais attention aux conditions d'humidité (sol, plante)	Effet de l'humidité sur couvert végétal : Houbraken <i>et al.</i> (2016), sur sol : Garcia <i>et al.</i> (2014)

¹⁰¹ <http://www.programmepesticides.fr/Pages-projets/APR-2009/ECHAP>.

IV. Identification des pistes de recherches

Suite à cette étude bibliographique, quelles sont les principales pistes de recherche ?

Lors de l'application

- *Progresser sur la métrologie de la dérive aérienne*

Comme indiqué ci-dessus, dans la plupart des cas, les mesures de dérive se limitent à la détermination, au moyen de collecteurs de dérive passifs : (1) de la quantité de produits phytopharmaceutiques déposés sur les surfaces situées à proximité du champ traité et (2) de la concentration dans l'air des gouttelettes de pulvérisation dérivant dans le sens du vent de la zone de traitement (Berg, 1999). Alors que les données sur la sédimentation des gouttelettes sont principalement utilisées pour évaluer les risques de contamination des surfaces aquatiques adjacentes, celles sur les concentrations dans l'air servent par exemple aux évaluations de risques d'inhalation par les opérateurs et les résidents (Miller, 2003).

Il y a très peu d'informations sur la fraction totale de la dose appliquée qui n'atteint pas la zone cible et notamment sur les flux dans l'air des microgouttelettes ou des particules de produits phytopharmaceutiques, difficilement détectables du fait de leur petite taille par les collecteurs passifs. Il existe des difficultés méthodologiques qui sont liées à la mesure même des flux d'émissions dans l'air pendant l'application du fait par exemple de leur nature (ex. taille des gouttelettes, séparation des phases liquide et gazeuse, adhésivité de la gouttelette à la ligne collectrice). Ainsi, il serait nécessaire de **mener des études méthodologiques sur les moyens permettant de quantifier ces émissions et de développer des protocoles adaptés.**

Parmi les points à traiter, on peut souligner :

- La répartition des émissions entre gaz et particules qu'il est difficile de caractériser à l'heure actuelle en lien avec des difficultés d'échantillonnage (biais possible avec des risques de modifications de l'état physique des composés – solide-gaz- lors du piégeage des composés sur les adsorbants)
- La caractérisation de l'évaporation : qu'est-ce qui s'évapore en réalité ? La substance active ? Les co-formulants ? Les adjuvants ? La difficulté pour répondre à cette question réside notamment dans le fait que la composition de la spécialité commerciale n'est pas connue et qu'il existe un très grand nombre de spécialités commerciales avec des comportements très variables selon leurs compositions. Dans cette caractérisation, les aspects dynamiques doivent aussi être pris en compte : la durée de vie des gouttelettes, avec les conséquences sur le couplage modification de taille – sédimentation – transport.
- *Mieux comprendre et évaluer les émissions à l'application en fonction des matériels et conditions de traitements (protocoles de mesures, modèles)*

Nous avons vu que les émissions sont très variables en fonction du type de matériel utilisé (jet projeté, porté, face par face, pneumatique, type de buses en liaison avec le type de cultures) et des conditions météorologiques (température, hygrométrie, vitesse et direction du vent). Il existe peu d'informations précises sur l'influence de ces facteurs sur les quantités de produits phytopharmaceutiques émises dans l'air. **Il serait intéressant de mener conjointement des travaux de recherche sur l'impact des types de matériels utilisés, des formulations des produits et des paramètres météorologiques.** Pour ces études, il faudrait notamment **élaborer des protocoles standards** et associer les équipementiers et/ou les formulateurs aux études. **Il faudrait aussi progresser sur la modélisation des phénomènes d'émissions** (ex : part gazeuse vs part particulaire) pour pouvoir mieux évaluer les émissions en fonction de ces différents facteurs, et identifier des recommandations pour améliorer les pratiques et les matériels.

- *Faire le lien avec les émissions post-application et le devenir dans l'atmosphère (voir plus bas)*

En post-application

De manière générale :

- **Améliorer la quantification des doses réellement interceptées par la cible** (sol et/ou couvert végétal) et ce de manière plus systématique :

Une telle information permet de rapporter les flux de volatilisation mesurés à la dose réellement reçue par les surfaces traitées. Peu d'études incluent cette information, les quantités volatilisées étant souvent rapportées à la dose d'application théorique. Il y a un besoin de **protocoles standards**.

- **Préciser les protocoles de mesures, notamment :**
 - en mettant au point une méthodologie pour mesurer les flux instantanés de volatilisation au plus près du moment de l'application :

Pour des raisons méthodologiques, les mesures de volatilisation commencent généralement une fois le traitement terminé, ce qui ne permet pas de quantifier les pertes survenant depuis la portion de parcelle traitée ; en effet la volatilisation des produits phytopharmaceutiques déposés débute pendant l'application, avant la sortie du tracteur de la parcelle. Cela pourrait engendrer une sous-estimation des pertes par volatilisation pour les composés les plus volatils pour lesquels le pic de volatilisation a lieu juste après l'application. Des développements méthodologiques sont requis pour pouvoir prendre en compte cette fraction volatilisée, sans prélever dans le même temps des gouttelettes de pulvérisation.

- en proposant des critères pour établir la durée du suivi de la volatilisation à considérer selon l'enjeu :

La durée de volatilisation à prendre en compte par exemple dans les inventaires ou dans l'évaluation de l'exposition est essentielle. Pour l'instant, aucune durée standard n'est préconisée.

- **Elargir la gamme de jeux de données pour la validation** des outils d'estimation des flux de volatilisation; favoriser le développement de **protocoles standards** ;

favoriser les échanges de **jeux de données** au sein de la communauté scientifique (besoin clairement identifié lors de workshops européens¹⁰² sur le sujet)

- **Proposer des méthodologies d'évaluation des incertitudes pour les mesures**, car elles sont rarement évaluées
- **Améliorer la connaissance des impacts sur les flux de volatilisation des modalités d'application** (heure d'application, température, vent, techniques de pulvérisation, taille des gouttelettes...), **des produits utilisés** (type de formulation, mélange de produits, adjuvants extemporanés...) et **des caractéristiques des surfaces traitées**. Concernant plus particulièrement les pratiques, évaluer l'effet sur la volatilisation, effet individuel ou couplé, des pratiques culturales en cours ou développées notamment dans les Systèmes de Cultures Innovants: Quel est l'effet de certaines pratiques telles que le semis sous couvert ou le **travail réduit du sol ou le semis direct** (résidus de culture à la surface du sol) sur le flux de volatilisation ? Quel est l'effet de pratiques menées potentiellement conjointement avec les applications des PPP (ex. épandage d'amendements organiques, fertilisation) ?
- Une incertitude forte pose sur la fiabilité des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des matières actives : **rechercher à fiabiliser les bases de données des caractéristiques physico-chimiques des matières actives** en essayant de renseigner au mieux les modes d'obtention des grandeurs (renforcer cette demande dès le montage des dossiers pour l'homologation) ; développer des méthodologies de mesures standards ; la dépendance en température de ces grandeurs est souvent approximée : renseigner ces grandeurs à plusieurs températures ; développer les approches Structure-Activités pour estimer le potentiel de volatilisation des composés ;
- L'effet de la formulation joue sur certains types de composés et certains processus : **élargir la gamme des études à l'effet de la formulation sur la volatilisation** ; rechercher des typologies de formulation selon leur effet ; favoriser les échanges avec les industriels pour améliorer la compréhension des effets (élargir ces travaux aux adjuvants).

Pour les applications sur sol

- **Approfondir les connaissances du comportement des composés en conditions de sol sec** (conditions fréquemment observées en surface du sol, endroit où a lieu la volatilisation) pour améliorer la description de l'évolution diurne de la volatilisation mais aussi étendre le domaine de validité des modèles de prédiction de la volatilisation (en termes de contexte pédoclimatique). Il s'agit en particulier d'étudier la dépendance des processus d'adsorption des matières actives en fonction des teneurs en eau de la couche superficielle du sol : il y a un besoin en termes de formalisation mathématique pour estimer les grandeurs physico-chimiques pertinentes (non renseignées actuellement dans les bases de données) et de développement méthodologique pour des expérimentations en laboratoire permettant l'acquisition des données d'adsorption à de très faibles teneurs en eau (conditions sèches) ;

¹⁰² 3 workshops ont été organisés au niveau européen sur la thématique « Pesticides et atmosphère » : "Pesticide Emission to the Air" (2004, Wageningen, Pays-Bas; 2007, Grignon, France; 2008, Session Discussion pendant la conférence de l'AAB, Cambridge, UK)

- **Améliorer la prise en compte des pratiques dans les modèles.** A titre d'exemple, la présence d'un mulch joue sur l'intensité et la dynamique de volatilisation mais il n'existe pas à ce jour d'outils permettant de décrire et de prédire avec précision l'effet de cette pratique, notamment en lien avec le développement des pratiques de travail du sol réduit et de semis direct.

Pour les applications sur couvert végétal

- **Approfondir la connaissance sur les processus en compétition avec la volatilisation**, avec de développements méthodologiques en termes de systèmes de laboratoire permettant d'étudier l'ensemble de ces processus, en particulier:
 - la pénétration des composés dans la feuille, notamment l'effet de la formulation ;
 - la photodégradation sur les feuilles, engendrant une dégradation de la matière active et produisant des métabolites ;
- **Elargir les travaux aux cultures pérennes (vignes et vergers**, une récente publication note l'importance de la volatilisation de post – application dans la dispersion aérienne de PPP (Zivan et al. 2016) voire à l'agroforesterie
- **Evaluer l'effet sur la volatilisation de pratiques d'optimisation de l'interception par les plantes** (travail sur la date et la densité du semis favorisant une certaine architecture et surface foliaire, développement des couverts végétaux (ex. bandes d'enherbement, agroforesterie).

De manière globale en post application

- **Utiliser des modèles actuels/améliorés pour générer des métamodèles de volatilisation et des facteurs d'émission**, plus simples d'utilisation.
- **Construire de nouveaux jeux de données** élargir les gammes des conditions couvertes, mieux comprendre les déterminants des émissions et évaluer les modèles :
 - **Acquérir un grand nombre de données au champ avec un protocole standard** (définissant les durées d'observations, les fréquences d'échantillonnage, les grandeurs à suivre) pour mener une **analyse statistique des émissions de post-application** et développer des méthodologies expérimentales ad hoc (permettant de répondre aux contraintes du protocole standard) ;
 - **Acquérir des jeux de données pluri-annuelles sur quelques sites en conditions réelles** (un par grand type de cultures) sur lesquels la totalité des informations est recueillie en termes de pratiques, de conditions de milieu... s'appuyant par exemple sur des zones ateliers ou des observatoires de longue durée.

Pendant et en post-application

- **Développer le couplage des modèles décrivant les différents processus d'émissions**, souvent spécifiques pour aller jusqu'à l'exposition humaine (riverain et population générale). Cela pose notamment la question du couplage des émissions pendant l'application avec les modèles d'émission post application et de chimie-transport dans l'atmosphère.
- **Mutualisation des sites d'observation et/ou acquisition de jeux de données « pendant » et « post » application**
- **Reconstruire les pratiques phytopharmaceutiques mises en œuvre (du régional au national)** ; actualiser au besoin les informations recueillies actuellement lors des enquêtes réalisées par le ministère en charge de l'agriculture au regard des besoins pour renseigner les études d'émission de produits phytopharmaceutiques vers l'atmosphère.

AXES DE RECHERCHE A DEVELOPPER	
SUR LA <u>QUANTIFICATION</u> DES EMISSIONS PARTANT VERS L'ATMOSPHERE AU MOMENT DE L'APPLICATION	
DEFINITION	
➤	Clarifier la définition de dérive aérienne en comparaison avec la dérive sédimentaire, pour la traduire dans les protocoles de mesures et les outils d'évaluation des émissions.
METROLOGIE	
➤	Analyser les besoins en métrologie environnementale pour quantifier les émissions en prenant en compte la nature des émissions à mesurer et mesurées (gaz ou particules; substances actives, coformulants, adjuvants). Définir des protocoles expérimentaux adaptés et les diffuser.
PROCESSUS D'EMISSIONS	
➤	Faire des études sur les effets des conditions météorologiques (température, hygrométrie, vitesse du vent) sur les émissions vers l'atmosphère.
➤	Progresser sur la modélisation des phénomènes d'émissions pour mieux évaluer ces émissions en fonction des différents facteurs et identifier des recommandations pour améliorer els pratqieus et les matériels
PRATIQUES AGRICOLES	
➤	Elaborer des procédures standards pour faciliter l'évaluation des pratiques et matériels, intégrant explicitement la dérive aérienne.
➤	Approfondir les études sur l'impact du procédé de pulvérisation (technologie utilisée (type d'appareil et buses utilisées) x pratique d'utilisation de la technologie x culture) de la formulation des produits sur les émissions dans l'air pendant l'application. Les équipementiers et les formulateurs devront continuer à être associés à ces études.
➤	SUR LES EMISSIONS PAR VOLATILISATION EN POST-APPLICATION
GENERAL	
➤	Améliorer la connaissance de la volatilisation en post-application : de l'ensemble du processus aux effets techniques, agronomiques et environnementaux sur l'intensité et la dynamique de volatilisation
METROLOGIE	
➤	Mettre au point une méthodologie pour quantifier la volatilisation survenant sur la portion déjà traitée avant la fin de l'épandage ;
➤	Développer des méthodologies d'évaluation des incertitudes pour les données de flux ;
➤	Elaborer des protocoles standards de mesure et de rapportage des données ; Mieux quantifier les doses réellement interceptées par la cible et ce de manière plus systématique ;

<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mener une réflexion sur l'estimation de la durée de volatilisation à considérer selon l'enjeu ; ➤ Acquérir et échanger des jeux de données de mesures de flux au niveau international ;
PROCESSUS D'EMISSIONS ET MODELISATION
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Approfondir les connaissances sur le comportement des composés face à certaines conditions (conditions sèches du sol) ; ➤ Sur les surfaces végétales, approfondir la connaissance sur les processus en compétition avec la volatilisation (pénétration des composés dans la feuille, photodégradation ; besoin de développements méthodologiques) ➤ Elargir les travaux aux pratiques viticoles et arboricoles voire à l'agroforesterie ; ➤ Améliorer la prise en compte des pratiques, y compris les pratiques nouvelles, dans les modèles ; ➤ Mieux renseigner la fiabilité des données sur les caractéristiques physico-chimiques des composés ; ➤ Approfondir l'analyse de l'effet de la formulation ou des adjuvants (en intégrant des collaborations avec les développeurs) ;
PRATIQUES AGRICOLES
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mieux connaître et modéliser l'impact des modalités d'application et des pratiques agricoles en cours sur les flux de volatilisation afin de s'assurer une identification pertinente de leviers d'action et une construction pertinente de FE ; ➤ Evaluer l'effet sur la volatilisation de pratiques d'optimisation de l'interception (travail sur la date et la densité du semis favorisant une certaine architecture et surface foliaire, développement des couverts végétaux (ex. bandes d'enherbement, agroforesterie) ; ➤ Identifier et évaluer des formulations moins émettrices ;
POUR UNE APPREHENSION GLOBALE DES PROCESSUS D'EMISSION (à l'application et post-application)
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Acquérir des jeux de données de mesures de flux pour évaluer et améliorer les modèles d'émissions : <ul style="list-style-type: none"> ○ Acquérir un grand nombre de données au champ pour mener une analyse statistique des émissions et développer des méthodologies expérimentales ad hoc ; ○ Acquérir un jeu de données pluri-annuelles sur quelques sites en conditions réelles (un par grands types de cultures) sur lesquels la totalité des informations est recueillie en termes de pratiques, de conditions de milieu... ; s'appuyer sur des zones ateliers ou des observatoires longues durées ; ➤ Reconstruire les pratiques phytopharmaceutiques mises en œuvre (du régional au national) ; actualiser au besoin les informations recueillies actuellement lors des enquêtes au regard des besoins pour renseigner les études d'émission de produits phytopharmaceutiques vers l'atmosphère. ➤ Travailler au couplage des modèles d'émissions pendant l'application et en post-application ; Développer notamment les modèles de volatilisation en viticulture et arboriculture.

➤ Générer des métamodèles de dérive aérienne et de volatilisation à partir des modèles mécanistes actuels ou améliorés, et dont le domaine de validité correspondrait aux situations nationales ; Ces modèles, plus simples d'usage, pourront servir à la production de références d'émissions pour les outils d'évaluation environnementales.
POUR UNE EVALUATION DE LA CONTAMINATION DE L'AIR, ET L'EXPOSITION DES RIVERAINS ET DE LA POPULATION
➤ Réaliser des travaux de modélisation des émissions et de leur devenir dans l'atmosphère aux échelles des territoires pour accompagner les stratégies de mise en place du réseau de surveillance pour évaluer l'exposition des riverains et de la population générale. Inversement, ce réseau permettra aussi d'évaluer les modèles développés et d'orienter les stratégies de réductions des émissions.
➤ Travailler sur le rôle des dispositifs de gestion en matière d'aménagement du territoire sur la dispersion atmosphérique des composés émis à l'application et en post-application (haies, etc.) ;

Tableau 43 : Tableau récapitulatifs des pistes de recherche identifiées

V. Conclusion et priorités de travail

Ce travail, issu d'une synthèse bibliographique relativement exhaustive et de rencontres d'experts du domaine, permet de brosser un état des lieux des connaissances actuelles et des outils disponibles concernant les **émissions de produits phytopharmaceutiques (PPP) vers l'atmosphère** (ce travail a fait l'objet, en cours de réalisation, d'une présentation sous format de poster au *XV Symposium in Pesticide Chemistry en septembre 2015, Annexe 8*). Il en ressort un certain nombre de constats et de besoins que nous tâcherons de prioriser.

5.1. Niveau de connaissances

5.1.1. Sur les modes de transferts vers l'atmosphère et les facteurs les gouvernant

Les voies de transferts des PPP vers l'atmosphère sont connues : 1) pertes à l'application, 2) pertes en post-application par volatilisation depuis les surfaces traitées (sol/plante) ou par érosion éolienne. En préambule de ce travail, il s'est avéré important de s'accorder sur les contours recouverts par la terminologie « pertes à l'application » et notamment sur la terminologie de dérive. En effet, la dérive est le plus souvent entendue comme la « dérive sédimentaire » c'est-à-dire le départ des gouttelettes de pulvérisation en dehors de la parcelle traitée au moment de l'application, suivi de leur dépôt à proximité de la parcelle traitée. **Nous avons convenu de nous intéresser dans le cadre de cette étude à la dérive aérienne, qui représente la fraction de composé partant vers l'atmosphère au moment de l'application (elle englobe donc la dérive sédimentaire).** L'érosion éolienne (transport de particules de sol – soulevées par le vent - sur lesquelles du pesticide peut être adsorbé) est considérée comme négligeable dans le contexte pédoclimatique français. Cependant, nous n'avons pas approfondi cet aspect dans le cadre de cette étude. De même, le transport de particules issues de traitements de semences n'a pas été considéré. Les études répertoriées dans ce travail se sont essentiellement basées sur les applications par pulvérisation, les plus courantes. De même, nous nous sommes focalisés sur les SA et non sur l'émission des solvants, adjuvants ou co-formulants. Enfin, si l'évaluation de l'interception de la pulvérisation par le couvert végétal est de première importance pour estimer la distribution de l'application entre le couvert et le sol notamment et donc la distinction entre volatilisation depuis le sol et la plante, cet aspect n'a pas été développé ici. Des méthodes existent, souvent basées sur la prise en compte de l'indice de surface foliaire (LAI) mais une étude plus approfondie serait nécessaire.

Les facteurs influençant la dérive aérienne ou la volatilisation sont identifiés. Pour les pertes à l'application, il s'agit : 1) des technologies de pulvérisation (y compris type de buses, ...), 2) des pratiques d'utilisation, variables en fonction des cultures et des bioagresseurs ciblés, 3) des conditions météorologiques, et 4) des caractéristiques de la bouillie (SA, formulation, adjuvants...). Quant aux pertes par volatilisation, les facteurs influents sont : 1) les caractéristiques des SA et des formulations, ainsi que la présence d'adjuvants, 2) les pratiques agricoles, 3) les conditions de surface (sol ou couvert végétal), et 4) la météorologie locale. Les facteurs influençant la dérive aérienne ou la volatilisation ne sont donc pas toujours de même nature. **Il faudra donc a priori développer des facteurs**

d'émission adaptés à chaque voie d'émission et qui intègrent les facteurs influents pertinents pour chacune de ces voies. Les leviers d'action pour limiter les pertes pourront donc aussi être différents. De plus, la contribution relative des différentes voies est difficile à évaluer de manière générale car elle va dépendre des conditions d'application et du milieu. **Il est important de noter que l'évaluation de la dérive aérienne reste encore difficile**, la plupart des travaux ayant plutôt porté sur la dérive sédimentaire pour des raisons d'exposition des écosystèmes non cibles situés à proximité des parcelles traitées.

Le niveau de connaissances est très hétérogène entre les cultures. Pour la dérive sédimentaire, les principales cultures ont été explorées (grandes cultures, viticulture, arboriculture) alors que pour la volatilisation, l'essentiel des travaux a porté sur les grandes cultures (et plutôt sur sol nu, même si la volatilisation depuis quelques cultures ont fait l'objet d'études). Il y a peu d'information sur la volatilisation en viticulture ou arboriculture.

5.1.2 Sur les pratiques influençant les émissions

Quelles que soient les voies d'émission, **les pratiques culturales vont influencer l'intensité voire la dynamique de ces émissions des pesticides soit directement, soit indirectement via les modifications du milieu. La connaissance fine du déploiement de ces pratiques en France est donc primordiale.** Il serait important d'analyser si les sources d'information, notamment les enquêtes menées à l'heure actuelle par le ministère en charge de l'agriculture, sont assez complètes pour renseigner toutes les informations requises et sinon, de les adapter.

5.1.3 Sur les leviers d'action

Comme indiqué plus haut, **les leviers sont identifiés séparément pour les pertes à l'application et en post-application.**

Pour les pertes à l'application : les leviers identifiés ont été principalement évalués pour réduire la dérive sédimentaire. Ils portent sur 1) les équipements (appareils confinant la pulvérisation, limitant la distance buses/cible, types de buses) et les produits (ajout d'adjuvants), 2) les modalités d'application (hauteur de rampe, vitesse d'avancement du tracteur, réduction du flux d'air, nombres de rangs traités par passage en viticulture ..., et 3) les conditions météorologiques pendant l'application (vent hygrométrie, température, ...). Il serait intéressant d'analyser si ces leviers permettent aussi de réduire la dérive aérienne.

Pour les pertes en post-application : les leviers d'actions identifiés sont moins nombreux que ceux pendant l'application, et ont généralement fait l'objet d'un nombre de travaux insuffisants pour en quantifier l'efficacité sur les émissions. **La substitution par des composés moins volatils est un des premiers leviers**, encore faut-il savoir évaluer de manière fiable les potentiels de volatilisation. Pour une SA seule, sans contact avec une surface, le potentiel de volatilisation est relié à sa pression de vapeur. Par contre, dans une situation réelle, l'évaluation de ce potentiel est plus difficile car il va dépendre de sa formulation et des interactions avec la surface d'application. **Ainsi, il est nécessaire de développer l'évaluation de la substitution des composés en considérant l'ensemble de la formulation des produits apportés. L'efficacité de l'addition d'adjuvants doit aussi être évaluée. La réduction de la quantité de SA appliquée devrait aussi engendrer une moindre émission. L'optimisation de l'interception de la pulvérisation par le couvert végétal en fonction de l'architecture du couvert** pourrait permettre de diminuer les doses

des PPP tout en gardant une bonne efficacité du traitement. **L'incorporation au sol** réduit de manière significative la volatilisation des PPP apportés au sol. Enfin, **les préconisations en termes d'heure d'application dans la journée ou de conditions pédoclimatiques et météorologiques ne sont pas encore claires**, des effets contradictoires pouvant être constatés. Si les conditions de stabilité peuvent permettre de diminuer les flux d'émission, elles peuvent engendrer un confinement des composés émis et générer ainsi des niveaux de concentrations dans l'air élevées. **Il faut donc être vigilant à la convergence des préconisations.**

Que cela soit pour les pertes à l'application ou en post-application, **l'aménagement de zones non traitées** (arborées ou non) permet de réduire l'exposition d'écosystèmes non cibles situés en aval des parcelles traitées.

5.2 Outils pour estimer les émissions, capacité à fournir des facteurs d'émission

5.2.1 Les facteurs d'émissions (FE)

L'EPA et l'EMEP (EEA) ont proposé des FE de PPP vers l'atmosphère selon des méthodologies dont le niveau de description n'est pas toujours suffisant pour permettre une bonne évaluation de leur pertinence. Basés essentiellement sur la pression de vapeur des SA, ces FE proposent des valeurs d'émission (en général par volatilisation même si une incertitude pèse sur les FE de l'EMEP (EEA) qui peuvent inclure les pertes à l'application) selon des classes de pression à partir de données expérimentales (ou de simulation avec un modèle pour l'EPA et des applications sur sol nu) en général hétérogènes en termes de conditions et portant sur des SA anciennes pour la plupart interdites à l'heure actuelle. A noter que les gammes de pression de vapeur des SA utilisées pour développer les FE de l'EPA sont légèrement plus élevées que celle des composés utilisés actuellement. En revanche, la gamme des valeurs des SA utilisés par l'EMEP (EEA) est plus cohérente avec les SA utilisées actuellement. **Si les FE de l'EMEP (EEA) et de l'EPA sont faciles à utiliser, ils présentent un niveau de validation faible et donc un potentiel d'utilisation en France avec les SA actuelles que l'on peut qualifier de faible.** En outre, aucun interlocuteur travaillant sur ces FE n'a pu être identifié dans le groupe EMEP. Quant à l'EPA, il semble que des évolutions soient en cours, mais surtout en termes d'émissions de COV en lien avec les PPP, sans que nous ayons réussi à avoir des précisions sur ces évolutions. La dérive aérienne ne semble pas intégrée dans ces FE (avec une incertitude quant à sa prise en compte dans les FE d'EMEP).

5.2.2 Les relations simples

Pendant l'application, une seule étude a été identifiée pour l'élaboration d'une relation empirique entre le flux de gouttelettes à travers un plan horizontal à 2,5 m de haut au-dessus de la parcelle et des facteurs identifiés comme gouvernant ce flux dans le cas d'une pulvérisation en vigne.

En post application, une panoplie de relations « simples » d'utilisation permet d'estimer un flux de volatilisation (souvent cumulé sur une période donnée ou instantané moyenné sur une période) à partir essentiellement des caractéristiques physico-chimiques des SA, avec, pour certaines relations, la prise en compte de la température et des conditions d'humidité du sol ou des pratiques (en termes de dose d'application voire de profondeur d'incorporation). **S'il n'y a pas de verrous conceptuels à utiliser ces relations pour des SA actuelles quel que soit le lieu d'utilisation, leur fiabilité quant à la prédiction**

quantitative des flux (et donc au développement de FE) reste à analyser. Ces relations sont notamment liées aux conditions d'obtention des mesures sur lesquelles elles se basent, parfois obtenues en laboratoire en conditions éloignées de la réalité des applications au champ. De plus, il demeure une incertitude forte sur les caractéristiques physico-chimiques. Ces relations sont souvent utilisées pour classer les composés selon leur potentiel de volatilisation ; ces classements, au vu des comparaisons avec des sorties de multi-simulations de modèles mécanistes, semblent cohérents.

Les outils de classification ne fournissent pas de valeurs quantitatives de flux. En ce sens, ils ne permettent pas de fournir un FE (surtout les méthodes basées sur la pression de vapeur seule). Cependant, dans le cas de Sph'Air ou d'lphy-2, leur classification est basée sur un calcul des flux d'émission (pour Sph'Air, calcul des pertes à l'application à dire d'experts, de la volatilisation depuis le sol à l'aide du modèle BAM et depuis la plante à l'aide de relations empiriques évoquées plus haut ; pour lphy-2, calcul de volatilisation selon les relations empiriques citées plus haut). **L'évaluation des pertes à l'application de Sph'Air pourraient donc servir de base pour des calculs de facteurs d'émission.** A noter que ces deux derniers outils ont été développés en France, donc pour un contexte agricole français, avec, dans le cas de Sph'Air, une liste assez exhaustive et actualisée des PPP utilisés en France.

5.2.3 Les modèles mécanistes

Pour les pertes à l'application, des modèles de dérive sédimentaire existent, surtout empiriques. Des développements de modèles mécanistes notamment en viticulture ont été réalisés à l'aide d'outils numériques complexes. **Il y a un fort besoin de développer des modèles pour la dérive aérienne et plus spécifiquement pour les DOM pour lesquels il faudrait développer des modèles** adaptés aux pratiques en cours (cf Basset-Mens, 2016).

Pour les émissions par volatilisation, des modèles permettent de décrire les processus à une échelle temporelle relativement fine. Prenant en compte les principaux facteurs influents, hormis l'effet de la formulation qui continue à être un verrou, ils représentent globalement bien les observations. Toutefois, ils sont confrontés à un manque crucial de jeux de données pour élargir la gamme de conditions et de SA testées. Par ailleurs, plutôt développés dans des contextes de grandes cultures, leur utilisation en viticulture et arboriculture, ou pour les cultures en contexte tropical, nécessite des tests, voire des adaptations. **Ces modèles pourraient être utilisés pour fournir des facteurs d'émission via une démarche de méta-modélisation** (multi-simulations sur un grand nombre de scénarios et analyses statistiques pour générer des FE intégrant les facteurs pertinents). **Certains de ces outils ont déjà été utilisés pour produire des inventaires spatialisés d'émissions (ex : modèle PEM aux Etats-Unis).**

Les modèles de fugacité présentent l'avantage de représenter tous les compartiments environnementaux. Certains de ces modèles sont probablement utiles pour la classification et la prévision des transferts de PPP dans l'atmosphère, avec cependant, des domaines de validité variables selon les échelles de temps considérées et les processus pris en compte. **Il existe néanmoins aussi un très grand besoin de données expérimentales pour pouvoir en améliorer les performances.** A noter que ce sont des modèles pour lesquels les codes sources sont souvent non disponibles.

Les modèles de fugacité présentent l'avantage de représenter tous les compartiments environnementaux. Certains de ces modèles sont probablement utiles pour la classification et la prévision des transferts de PPP dans l'atmosphère, avec cependant, des domaines de validité variables selon les échelles de temps considérées et les processus pris en compte. **Il existe néanmoins aussi un très grand besoin de données expérimentales pour pouvoir en améliorer les performances.** A noter que ce sont des modèles pour lesquels les codes sources sont souvent non disponibles.

5.2.4 Les outils ACV

Les outils ACV ont la particularité d'avoir pour objectif d'intégrer l'ensemble des processus d'émissions. Ainsi le modèle PestLCI utilise un modèle de dérive sédimentaire pour approcher la dérive aérienne, un modèle de fugacité pour la volatilisation depuis le sol et des relations simples pour la volatilisation depuis la plante. **La limite de ces outils est celles des sous-modèles implémentés.**

5.2.5 Les outils utilisés dans le cadre de l'homologation

Les modèles utilisés dans le cadre de l'homologation des PPP intègrent bien l'émission vers l'atmosphère. A noter toutefois que la description des processus d'émission vers l'atmosphère est souvent frustrante dans ces modèles, excepté dans PEARL. La description de la volatilisation est plus ou moins complète, basée sur des relations empiriques évoquées plus haut (sauf PEARL qui est le modèle le plus détaillé en ce qui concerne la volatilisation). **Comme les modèles dédiés à l'étude des émissions, ces modèles pourraient être utilisés pour générer des FE via de la méta-modélisation.**

5.2.6 Les jeux de données

A l'application, alors que les jeux de données portant sur la dérive sédimentaire sont très nombreux, les données concernant la dérive aérienne sont beaucoup plus rares. Des mesures de dérive sédimentaire ont été réalisées en bordure de parcelles en grandes cultures, arboriculture, viticulture. Quelques mesures de dérive aérienne ont été réalisées au-dessus des cultures à l'aide de capteurs passifs (fils) surtout avec des traceurs.

En post application, des études régulières, mais peu nombreuses, ont été menées depuis les années 1990. Cependant, **il y a une grande variabilité de méthodes et de durées de suivi.** Une majorité de jeux de données porte sur la volatilisation depuis le sol ; les études à partir des applications sur plante concernent essentiellement le blé, la laitue, le chou-rave, le haricot vert, la luzerne, le pêcher, la betterave, le ray-grass, la pomme de terre, l'orge ou encore le coton. Au total, ces études portent sur une soixantaine de SA différentes dont 29 sont actuellement interdites en France, majoritairement sur des herbicides, puis sur des insecticides et des fongicides. Une large gamme de P_v a été explorée d'environ 10^{-9} Pa à 10 Pa, avec cependant un plus grand nombre d'études pour des composés avec des P_v de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-1} Pa. **La variabilité des conditions expérimentales ainsi que des méthodologies employées rend difficile l'utilisation de ces jeux de données pour établir des FE, mais ils sont néanmoins très utiles pour les valider.**

5.3 Capacité de ces outils à reproduire les pratiques et leviers d'action

Selon la prise en compte ou non des différentes pratiques dans le développement de l'outil, celui-ci sera plus ou moins adapté à la description des pratiques d'intérêt. Ainsi par exemple, l'incorporation des PPP dans le sol peut être prise en compte dans les FE de l'EPA, dans quelques relations empiriques ou dans la plupart des modèles. L'effet du non travail du sol, générant la présence de résidus de cultures sur le sol, sur la volatilisation ne peut être reproduit que dans des modèles développés pour décrire spécifiquement la volatilisation.

Tous les outils identifiés dans ce travail prennent en compte au moins une propriété physico-chimique des PPP, ils peuvent donc différencier, avec plus ou moins de fiabilité, le comportement des divers composés. A noter toutefois que les évaluations des émissions sont entachées d'incertitude en lien avec l'incertitude des grandeurs considérées d'une part, et avec l'incertitude sur l'effet de la formulation d'autre part.

Tous les outils ici identifiés sont peu développés quant à la description du couvert végétal. Les FE ou les relations empiriques ne pourront pas différencier les cultures. Quelques modèles le peuvent *via* la hauteur du couvert et l'indice foliaire, ce qui va modifier notamment l'interception de la pulvérisation et la distribution sol/plante du PPP. Les changements de pratiques impliquant une modification importante de l'architecture du couvert, tels que les associations de cultures ou l'agroforesterie, ne sont pour l'instant pas considérés dans ces outils.

En termes de leviers d'action pendant l'application, comme la modélisation actuelle est plutôt établie à partir de classifications, on peut tester le changement de classes. Si à l'avenir des modèles mécanistes sont développés, il sera possible de quantifier les phénomènes de manière continue et de confronter les résultats avec la pratique. En post-application, les effets de la dose d'application, de l'incorporation des produits dans le sol, de la substitution de SA ou l'effet des conditions micrométéorologiques locales (comprenant l'heure d'application) peuvent être explorées grâce aux modèles dédiés à l'étude de la volatilisation. Une étape préalable d'évaluation sur une large gamme de conditions serait toutefois à recommander.

Que cela soit pour les pertes à l'application ou en post-application, la gestion de l'espace en proximité de parcelle traitée via la mise en place de zones non traitées, de différentes natures (zone enherbée, haie, ...) et la disposition du parcellaire permettent de limiter l'exposition d'écosystèmes non cibles aux PPP. Ainsi, la mise à disposition de modèles couplant émissions et dispersion aérienne / dépôt à une échelle plus large que la parcelle (échelle du paysage est nécessaire afin d'évaluer l'efficacité des mesures de gestion des émissions des PPP).

La capacité de ces outils à pouvoir décrire le comportement des PPP dans les DOM fait l'objet d'un rapport spécifique (Basset-Mens, 2016).

5.4 Priorités de travail identifiées

Afin d'améliorer les références d'émissions et leur utilisation dans les outils d'évaluation environnementale intégrant les émissions vers l'air, quelques priorités peuvent être mises en avant.

Une des premières priorités identifiées consiste à préciser et standardiser la métrologie des émissions, via notamment la définition de cahiers de charges pour la conception d'expérimentations les plus complètes possibles, l'acquisition des paramètres nécessaires à la prise en compte des facteurs déterminants et la mise en œuvre des modèles.

Il faudrait **aussi capitaliser les jeux de données cohérents** (anciens et nouveaux), **en lien avec l'amélioration et l'évaluation des modèles**.

Il faudrait s'attacher à mieux quantifier et modéliser la dérive aérienne (en plus de la dérive sédimentaire) ainsi que la mesure des phénomènes rapides (ex : volatilisation à l'application) et l'évaporation des gouttelettes.

Au vu des coûts expérimentaux et de la diversité des situations, le **lien avec les modèles apparaît essentiel pour la production de références d'émissions prenant en compte la diversité des situations pédoclimatiques et des systèmes de cultures en France**. Les modèles mécanistes existants doivent être améliorés et évalués, leur domaine de description doit être étendu à d'autres conditions pédoclimatiques (y compris les DOM), à de nouvelles cultures et à des pratiques innovantes (ex : mulch, agroforesterie, associations de cultures). **Les modèles mécanistes pourraient être utilisés pour fournir des facteurs d'émission ou des relations simples, via notamment une démarche de méta-modélisation**.

Il est aussi nécessaire de mieux renseigner la fiabilité des données sur les propriétés physico-chimiques des SA, entrées communes à tous les modèles d'estimation des émissions. Il s'agit aussi de considérer le comportement de ces SA dans le contexte de leur application au sein d'un produit formulé commercial et d'intégrer l'ensemble de la formulation (co-formulants et adjuvants) à la compréhension des processus d'émission. Ce volet est un point crucial pour améliorer la qualité de la prédiction des émissions.

Il est aussi nécessaire **de rapprocher les travaux menés sur les émissions à l'application (principalement en cultures pérennes) et en post-application (principalement en grandes cultures) pour avoir une évaluation plus complète des processus d'émission et des leviers d'actions**, notamment *via* le couplage des modèles aux échelles de la parcelle et de la petite région, ce qui nécessitera l'intégration des effets de voisinage entre parcelle et l'aménagement du paysage, considérant l'effet des zones tampon dans l'atténuation des FE (haies, bandes enherbées, ...).

Enfin, les pratiques phytopharmaceutiques doivent être renseignées et spatialisées avec les paramètres environnementaux ayant une influence sur les émissions vers l'air aux échelles nationales et régionales. Il pourrait s'agir notamment d'analyser les besoins d'actualiser les informations recueillies lors des enquêtes « pratiques phytosanitaires » ou dans le cadre du réseau des fermes Dephy.

Références bibliographiques

Agreste : <http://agreste.agriculture.gouv.fr/>

Air Normand. 2013. « Etude de faisabilité relative à l'estimation des émissions dans l'air de "pesticides" d'origine agricole en Haute-Normandie ». Rapport n°10-19-13.

Air Rhône-Alpes. 2015. « Estimation des émissions potentielles de pesticides dans l'air en région Rhône-Alpes. Estimation des quantités et répartition géographique ».

American Society for Testing and Materials (ASTM). 1987. « Evaporation rates of volatile liquids by shell thin-film evaporometer. Method #D 3539-87 ».

Andersen, H. V., R. Bossi, N. O. Jensen, P. B. Sørensen, N. H. Spliid, et P. K. Jensen. 2006. « Measurements of the Volatilization of Pesticides from Bare Soil and Crop after Application. » Report no. 587. DK-4000 Roskilde, Denmark: National Environmental Research Institute. http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrappporter/rapporter/FR587.pdf.

Anonymus. 1996. « Commissie van Deskundigen Emissie-evaluatie MJP-G. » [Multi-Year Crop Protection Plan emission evaluation 1995, background document]. Ministerie LNV/IKC-L.

Ao, Jiangting, Jingwen Chen, Fulin Tian, et Xiyun Cai. 2009. « Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow River basin, China ». *Chemosphere*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.085>.

Arvidsson, T., L. Bergström, et J. Kreuger. 2011a. « Spray drift as influenced by meteorological and technical factors ». *Pest Management Science* 67 (5): 586-98. doi:10.1002/ps.2114.

———. 2011b. « Comparison of Collectors of Airborne Spray Drift. Experiments in a Wind Tunnel and Field Measurements ». *Pest Management Science* 67 (6): 725-33. doi:10.1002/ps.2115.

ASPA. 2006. « Note sur la Surveillance des produits phytopharmaceutiques en Alsace ».

Atienza, J., M. T. Tabernero, J. Alvarez-Benedi, et M. Sanz. 2001. « Volatilisation of triallate as affected by soil texture and air velocity. » *Chemosphere* 42 (3): 257-61. doi:10.1016/S0045-6535(00)00075-8.

ATMO Poitou Charentes. 2006. « Inventaires des émissions liées aux utilisations de pesticides. Année de référence 2000 ». http://www.atmo-poitou-charentes.org/IMG/pdf/2000_EMI_Pesticides.pdf.

Aubertot, J. N., J. M. Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini, et M. Voltz. 2005. « Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. » Expertise scientifique collective, synthèse du rapport. INRA et Cemagref (France).

Audsley, E., S. Alber, R. Clift, S. Cowell, P. Crettaz, G. Gaillard, J. Hausheer, et al. « Harmonisation of Environmental Life Cycle Assessment for Agriculture. » Final Report Concerted Action. Silsoe, United Kingdom: European Commission DG VI Agriculture, 2003.

Baas, J., et C. Huygen. 1992. « Emissions of agricultural pesticides from greenhouses to open air. » TNO Report no. IMW-R 92/304.

Baker, J. M., W. C. Koskinen, et R. H. Dowdy. 1996. « Volatilization of EPTC: Simulation and Measurement ». *Journal of Environment Quality* 25 (1): 169. doi:10.2134/jeq1996.00472425002500010022x.

Basset-Mens C (2016). Emissions au champ de pesticides vers l'air en conditions tropicales : état de l'art et perspectives de recherche Rapport Ademe 37p.

Batiha, M. A., A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Z. Fisal, W. R. Wan Daud, et M. M. Batiha. 2009. « Modeling the Fate and Transport of Non-Volatile Organic Chemicals in the Agro-Ecosystem: A Case Study of Cameron Highlands, Malaysia ». *Process Safety & Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B* 87 (2): 121-34. doi:10.1016/j.psep.2008.09.001.

Bedos, C. 2000b. « 2. Synthèse bibliographique des méthodes expérimentales d'estimation des flux de volatilisation de pesticides vers l'atmosphère. » Rapport interne. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.

Bedos, C. 2000c. « 3. Transfert de pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis le sol ou la plante: synthèse bibliographique des modèles existants. » Rapport interne. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.

Bedos, C., P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, et B. Gabrielle. 2002a. « Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: Overview ». *Agronomie* 22 (1): 21-33.

Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, D. Flura, S. Masson, E. Barriuso, et P. Cellier. 2002b. « Rate of Pesticide Volatilization from Soil: An Experimental Approach with a Wind Tunnel System Applied to Trifluralin ». *Atmospheric Environment* 36 (39-40): 5917-25. doi:10.1016/S1352-2310(02)00775-6.

- Bedos, C., M. F. Rousseau-Djabri, B. Gabrielle, D. Flura, B. Durand, E. Barriuso, et P. Cellier. 2006. « Measurement of Trifluralin Volatilization in the Field: Relation to Soil Residue and Effect of Soil Incorporation ». *Environmental Pollution* 144 (3): 958-66. doi:10.1016/j.envpol.2006.01.043.
- Bedos, C., S. Genemont, E. le Cadre, L. Garcia, E. Barriuso, et P. Cellier. 2009. « Modelling Pesticide Volatilization after Soil Application Using the Mechanistic Model Volt'Air ». *Atmospheric Environment* 43 (22-23): 3630-39. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.024.
- Bedos, C., et B. Loubet. 2010. « Projet PHAR Pesticides: hiérarchisation pour les Agro-Ressources INERIS/Région Picardie ». Rapport final. Thiverval-Grignon: INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures.
- Bedos, C., B. Loubet, et E. Barriuso. 2013a. « Gaseous Deposition Contributes to the Contamination of Surface Waters by Pesticides Close to Treated Fields. A Process-Based Model Study ». *Environmental Science & Technology* 47 (24): 14250-57. doi:10.1021/es402592n.
- Bedos, C., Loubet, B., Barriuso E 2013b. Contamination des eaux de surfaces par les pesticides: évaluation de la part des dépôts gazeux aériens. *Innovations Agronomiques* 25–33.
- Bedos, C., M.-F. Rousseau-Djabri, B. Loubet, B. Durand, D. Flura, O. Briand, et E. Barriuso. 2010. « Fungicide Volatilization Measurements: Inverse Modeling, Role of Vapor Pressure, and State of Foliar Residue ». *Environmental Science and Technology* 44 (7): 2522-28. doi:10.1021/es9030547.
- Bedos C, Loubet, B., Decuq C, et al (2016) Contamination des eaux de surface par les pesticides : extension et évaluation d'un outil d'évaluation de la part des apports gazeux aériens. Rapport ONEMA, 74p.
- Berdowski, J. J. M., J. Baas, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, et P. Y. J. Zandveld. 1997. « The European Emission Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. » UBA/TNO Forschungsbericht 104 02 672/03.
- Berg, F. van den. 1992. « Emission of fumigants from soil and dispersion in air. » Doctoral Thesis, Wageningen, The Netherlands: Wageningen University & Research Centre.
- Berg, F. van den, G. Bor, R.A. Smidt, A.E. van de Peppel-Groen, J.H. Smelt, T. Müller, et T. Maurer. 1995. « Volatilization of parathion and chlorothalonil after spraying onto a potato crop ». Wageningen, SC-DLO, 1995. Report 102, 59 pp.
- Berg, F. van den, R. Kubiak, W. G. Benjey, M. S. Majewski, S. R. Yates, G. L. Reeves, J. H. Smelt, et A. M. A. van der Linden. 1999. « Emission of Pesticides into the Air ». Édité par H. F. G. van Dijk, W. a. J. van Pul, et P. de Voogt. *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1-4): 195-218. doi:10.1023/A:1005234329622.
- Berg, F. van den, J. H. Smelt, J. J. T. I. Boesten, et W. Teunissen. 1999. « Volatilization of methyl isothiocyanate from soil application of metam-sodium with two techniques. » *Journal of Environmental Quality* 28: 918-28.
- Berg, F. van den, A. Wolters, N. Jarvis, M. Klein, J. J. T. I. Boesten, M. Leistra, V. Linnemann, J. H. Smelt, et H. Vereecken. 2003. *Improvement of Concepts for Pesticide Volatilisation from Bare Soil in PEARL, PELMO, and MACRO Models*. Édité par A. A. M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, et M. Trevisan. Pavia, Italy: La Goliardica Pavese s.r.l.
- Birkved, M., et M. Z. Hauschild. 2006. « PestLCI—A Model for Estimating Field Emissions of Pesticides in Agricultural LCA ». *Ecological Modelling* 198 (3-4): 433-51. doi:10.1016/j.ecolmodel.2006.05.035.
- Bird, L., S. G. Perry, S. L. Ray, M. E. Teske, et P. N. Scherer. 1997. « An evaluation of AgDrift 1.0 model for use in aerial applications. » National Exposure Research Laboratory, US EPA, Athens, GA, USA.
- Boehncke, A., J. Siebers, et H.-G. Nolting. 1990. « Investigations of the Evaporation of Selected Pesticides from Natural and Model Surfaces in Field and Laboratory ». *Chemosphere* 21 (9): 1109-24. doi:10.1016/0045-6535(90)90132-D.
- Bor, G., F. van den Berg, J. H. Smelt, R. A. Smidt, A. E. van de Peppel-Groen, et M. Leistra. 1995a. « Volatilization of tri-allate, ethoprophos and parathion measured with four methods after spraying on a sandy soil. » Report 104. Wageningen: SC-DLO.
- Bor, G., F. van den Berg, J. H. Smelt, A. E. van de Peppel-Groen, et M. Leistra. 1995b. « Vervluchtiging van EPTC, tri-allat en parathion na bespuiting van een kleigrond. » rapport 394. Wageningen, The Netherlands: DLO-Winand Staring Centre.
- Bozon, N., & Mohammadi, B. (2009). GIS-based atmospheric dispersion modelling. *Applied Geomatics*, 1(3), 59-74.
- Briand, O., F. Bertrand, R. Seux, et M. Millet. 2002. « Comparison of Different Sampling Techniques for the Evaluation of Pesticide Spray Drift in Apple Orchards ». *Science of the Total Environment* 288 (3): 199-213. doi:10.1016/S0048-9697(01)00961-5.
- Briand, O, M Millet, F Bertrand, P Cellier, C Bedos, et R Seux. 2003. « Atmospheric Concentrations and Volatilisation Fluxes of Two Herbicides Applied on Maize ». *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (7): 675-79.
- Brun, J.-M. 2007. « Modélisation à complexité réduite de la dérive. » Thèse de doctorat, Université Montpellier II.
- Calamari, D., M. Vighi, et E. Bacci. 1987. « The use of terrestrial plant biomass as a parameter in the fugacity model ». *Chemosphere* 16 (10): 2359-64. doi:10.1016/0045-6535(87)90293-1.
- Calvet, R. 2005. *Les pesticides dans le sol*. Paris: France Agricole Editions.

- Carsel, R. F., C. N. Smith, L. A. Mulkey, J. D. Dean, et P. Jowise. 1984. « Users Manual for the Pesticide Root Zone Model: PRZM ». USEPA/ERL Report EPA-600-3-84-109. Washington D.C.
- Carsel RF, Imhoff JC, Hummel PR, Cheplick JM, Donigian Jr AS. 1998. PRZM-3: a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: user's manual for release 3.12. Athens, GA: National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Carlsen, S.C.K., N.H. Spliid, et B. Svensmark. 2006. « Drift of 10 Herbicides after Tractor Spray Application. 1. Secondary Drift (evaporation) ». *Chemosphere* 64 (5): 787-94. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.061.
- Cessna, A. J., L. A. Kerr, E. Pattey, T. Zhu, et R. L. Desjardins. 1995. « Field comparison of polyurethane foam plugs and mini-tubes containing Tenax-TA resin as trapping media for the aerodynamic gradient measurement of trifluralin vapour fluxes ». *Journal of Chromatography A, Chromatography and Electrophoresis in Environmental Analysis: Air Pollution*, 710 (1): 251-57. doi:10.1016/0021-9673(95)00081-W.
- Chahine, A. 2011. « Modélisation de la dispersion aérienne de pesticides des échelles locales aux échelles régionales, influence des aménagements et quantification des niveaux d'exposition ». Thèse de doctorat, Montpellier ; École Doctorale, France: Sciences des Procédés – Sciences des Aliments.
- Chahine, A., S. Dupont, C. Sinfort, et Y. Brunet. 2014. Wind-flow dynamics over a vineyard. *Boundary Layer Meteorology*, pp 557–577. Cours des Comptes (2015) Les politiques publiques de lutte contre la pollution de l'air. Rapport Cours des Comptes, 123p.
- Chérif, S. 1997. « Etude en laboratoire des cinétiques de volatilisation des pesticides épandus sur un sol et application à un modèle théorique. » Strasbourg: Université Louis Pasteur.
- Clark, J. M., J. R. Marion, D.M. Tessier, M. W. Brooks, et W. M. Coli. 1991. « Airborne Drift Residues Collected near Apple Orchard Environments due to Application of Insecticide Mixtures ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 46 (6): 829-36. doi:10.1007/BF01689726.
- Clendening, L. D., W. A. Jury, et F. F. Ernst. 1990. « A Field Mass Balance Study of Pesticide Volatilization, Leaching and Persistence. Chapter 4. » In *Long Range Transport of Pesticides / David A. Kurtz, Editor*, par J. Kurz, 47-60. Lewis Chelsea Mich. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301731285>.
- Cliath, M. M., W. F. Spencer, W. J. Farmer, T. D. Shoup, et Raj Grover. 1980. « Volatilization of S-ethyl N,N-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and after flood irrigation of an alfalfa field ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28 (3): 610-13. doi:10.1021/jf60229a011.
- Cours des Comptes (2015) Les politiques publiques de lutte contre la pollution de l'air. Rapport Cours des Comptes, 123p.
- Cross, J. V., P. J. Walklate, R. A. Murray, et G. M. Richardson. 2001a. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate ». *Crop Protection* 20 (1): 13-30. doi:10.1016/S0261-2194(00)00046-6.
- . 2001b. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 2. Effects of spray quality ». *Crop Protection* 20 (4): 333-43. doi:10.1016/S0261-2194(00)00163-0.
- . 2003. « Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 3. Effects of air volumetric flow rate ». *Crop Protection* 22 (2): 381-94. doi:10.1016/S0261-2194(02)00192-8.
- Davie-Martin, C. L., K. J. Hageman, et Yu-Ping Chin. 2013. « An improved screening tool for predicting volatilization of pesticides applied to soils ». *Environmental Science & Technology* 47 (2): 868-76. doi:10.1021/es3020277.
- Denier van der Gon, H., M. van het Bolscher, A. Visschedijk, et P. Zandveld. 2007. « Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE–Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol ». *Atmospheric Environment* 41 (40): 9245-61. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.055.
- DGEC. 2012. « Guide méthodologique pour l'élaboration des inventaires territoriaux des émissions atmosphériques (polluants de l'air et gaz à effet de serre) ». Pôle national de coordination des inventaires territoriaux. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Guide_Methodo_PCIT_V_finale_2colonnes.pdf.
- Dijkman, T. J., M. Birkved, et M. Z. Hauschild. 2012. « PestLCI 2.0: a second generation model for estimating emissions of pesticides from arable land in LCA ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 17 (8): 973-86. doi:10.1007/s11367-012-0439-2.
- Dijkman, T. J. 2013. « Modelling of pesticide emissions for Life Cycle Inventory analysis: model development, applications and implications. » PhD Thesis, Technical University of Denmark.
- EEA. 1999. « EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook - Second Edition 1999 ». Publication. European Environment Agency (EEA). <http://www.eea.europa.eu/publications/EMEP/CORINAIR>.
- . 2013. « EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook 2013. Technical Guidance to Prepare National Emission Inventories ». EEA Technical report No 12/2013. <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2013>.

- EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues (PPR). 2012. « Scientific Opinion on Clustering and Ranking of Emissions of Plant Protection Products from Protected Crops (greenhouses and Crops Grown under Cover) to Relevant Environmental Compartments ». *EFSA Journal* 10 (3): 2611, 87 pp. doi:10.2903/j.efsa.2012.2611.
- EPA. 1994. « Emission Factor Documentation for AP-42, section 9.2.2, Pesticide Application. » Final report. 75p.
- EPA. 1995. « Compilation of air pollutant emission factors - volume 1: stationary point and area sources ». AP-42 5th edition. 22p.
- EPA. 2001. « Chapter 9: Pesticides - Agricultural and nonagricultural ». In *Emission Inventory Improvement Program, Technical Report Series Volume 3 Area Sources*. <http://www.epa.gov/ttnchie1/eiip/techreport/volume03/>. 73p.
- EPPO, European and Mediterranean Plant Protection Organisation. 2003. « Environmental risk assessment scheme for plant protection products, Chapter 3: Air. » *Bulletin OEPP/EPPO Bulletin* 33: 115-29.
- Feigenbrugel, V. 2005. « Devenir atmosphérique des pesticides: distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique. » Strasbourg: Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Ferrari, F., M. Trevisan, et E. Capri. 2003. « Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application. » *Journal of Environmental Quality* 32 (5): 1623-33.
- Ferrari, F., D. G. Karpouzas, M. Trevisan, et E. Capri. 2005. « Measuring and Predicting Environmental Concentrations of Pesticides in Air after Application to Paddy Water Systems. » *Environmental Science & Technology* 39 (9): 2968-75. doi:10.1021/es048342i.
- FOCUS. 2008. « Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment. » Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2 June 2008, 327p.
- Garcia, L., C. Bedos, S. Genermont, P. Benoit, E. Barriuso, et P. Cellier. 2014. « Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces ». *Environmental Science & Technology* 48 (9): 4991-98. doi:10.1021/es5000879.
- Genermont, S., et P. Cellier. 1997. « A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil ». *Agricultural and Forest Meteorology* 88 (1-4): 145-67. doi:10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Gil, Y., et C. Sinfort. 2005. « Emission of Pesticides to the Air during Sprayer Application: A Bibliographic Review. » *Atmospheric Environment* 39 (28): 5183-93. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.05.019.
- Gil, Y., C. Sinfort, Y. Brunet, V. Polveche, et B. Bonicelli. 2007. « Atmospheric Loss of Pesticides above an Artificial Vineyard during Air-Assisted Spraying ». *Atmospheric Environment* 41 (14): 2945-57. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.019.
- Gish, T. J., A. Sadeghi, et B. J. Wienhold. 1995. « Volatilization of Alachlor and Atrazine as Influenced by Surface Litter ». *Chemosphere* 31 (4): 2971-82. doi:10.1016/0045-6535(95)00157-4.
- Gish, T. J., J. H. Prueger, W. P. Kustas, C. S. T. Daughtry, L. G. McKee, A. Russ, et J. L. Hatfield. 2009. « Soil Moisture and Metolachlor Volatilization Observations over Three Years ». *Journal of Environment Quality* 38 (5): 1785. doi:10.2134/jeq2008.0276.
- Glottfelty, D. E., A. W. Taylor, B. C. Turner, et W. H. Zoller. 1984. « Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 32 (3): 638-43. doi:10.1021/jf00123a053.
- Glottfelty, D. E., M. M. Leech, J. Jersey, et A. W. Taylor. 1989. « Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor, and toxaphene ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37 (2): 546-51. doi:10.1021/jf00086a059.
- Glottfelty, D. E., C. J. Schomburg, M. M. McChesney, J. C. Sagebiel, et J. N. Seiber. 1990. « Studies of the distribution, drift, and volatilization of diazinon resulting from spray application to a dormant peach orchard ». *Chemosphere* 21 (10-11): 1303-14. doi:10.1016/0045-6535(90)90146-K.
- Gouzy, A., et R. Farret. 2005. « Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation. » Synthèse du comité de pilotage No. N°INERIS-DRC-MECO-CGR-143/2005-AGo. INERIS, 141p.
- Goss, K.-U., et R. P. Schwarzenbach. 1999. « Empirical Prediction of Heats of Vaporization and Heats of Adsorption of Organic Compounds ». *Environmental Science & Technology* 33 (19): 3390-93. doi:10.1021/es980812j.
- Grover, R., L. A. Kerr, J. Maybank, et K. Yoshida. 1978. « Field measurement of droplet drift from ground sprayers. I. Sampling, analytical, and data integration techniques. » *Can. J. Plant Sci.* 58: 611-22.
- Grover, R., J. Maybank, B. C. Caldwell, et T. M. Wolf. 1997. « Airborne off-Target Losses and Deposition Characteristics from a Self-Propelled, High Speed and High Clearance Ground Sprayer. » *Canadian Journal of Plant Science* 77 (3): 493-500.
- Grover, R., S. R. Shewchuk, A. J. Cessna, A. E. Smith, et J. H. Hunter. 1985. « Fate of 2,4-D Iso-Octyl Ester after Application to a Wheat Field. » *Journal of Environment Quality* 14 (2): 203. doi:10.2134/jeq1985.00472425001400020011x.
- Grover, R., A. E. Smith, S. R. Shewchuk, A. J. Cessna, et J. H. Hunter. 1988. « Fate of Trifluralin and Triallate Applied as a Mixture to a Wheat Field ». *Journal of Environment Quality* 17 (4): 543. doi:10.2134/jeq1988.00472425001700040004x.

- Guth, J. A., F. J. Reischmann, R. Allen, D. Arnold, J. Hassink, C. R. Leake, M. W. Skidmore, et G. L. Reeves. 2004. « Volatilisation of crop protection chemicals from crop and soil surfaces under controlled conditions—prediction of volatile losses from physico-chemical properties ». *Chemosphere* 57 (8): 871-87. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.011.
- Haenel, H. D., et J. Siebers. 1995. « Lindane Volatilization under Field Conditions: Estimation from Residue Disappearance and Concentration Measurements in Air. » *Agricultural and Forest Meteorology* 76 (3/4): 237-57. doi:10.1016/0168-1923(94)02213-4.
- Harper, L. A., L. L. McDowell, G. H. Willis, S. Smith, et L. M. Southwick. 1983. « Microclimate Effects on Toxaphene and DDT Volatilization from Cotton Plants¹ ». *Agronomy Journal* 75 (2): 295. doi:10.2134/agronj1983.00021962007500020031x.
- Heidema, L. F., F. J. Kruiswijk, R. Drs Bosman, J. C. Th. Drs Hollander, G. M. Meijer, et M. Albert. 1992. « Emissie van gewasbeschermingsmiddelen uit kassen naar de buitenlucht. » TNO-rapport R 92/304.
- Heyst, B. J. van, M. T. Scholtz, A. W. Taylor, A. Ivanoff, A. C. McMillan, et Y.-F. Li. 1998. « The development of a North American pesticide emission inventory. » In *Proceedings of the 8th annual AWMA and US EPA Emission Inventory Conference, Dec. 8-10 1998*. New Orleans, LA.
- Holterman, H. J., J. C. van de Zande, H. A. J. Porskamp, et J. F. M. Huijsmans. 1997. « Modelling spray drift from boom sprayers ». *Computers and Electronics in Agriculture* 19 (1): 1-22. doi:10.1016/S0168-1699(97)00018-5.
- Holterman, H. J. 2001. « Druppeldrift en verdamping tijdens de toediening van gewasbeschermingsmiddelen: Een eerste screening van veldproeven en modelberekeningen. » IMAG Nota P2001-29. Wageningen.
- Holterman, H. J, et J. C. van de Zande. 2003. « IMAG drift calculator v1.1: User manual. »
- (1) Houbraken, M.; Senaeve, D.; Fevery, D.; Spanoghe, 2015. P. Influence of Adjuvants on the Dissipation of Fenpropimorph, Pyrimethanil, Chlorpyrifos and Lindane on the Solid/gas Interface. *Chemosphere*, 138, 357–363.
- Houbraken, M., F. van den Berg, M. C. Butler Ellis, D. Dekeyser, D. Nuytens, M. De Schamphelleire, et P. Spanoghe. 2016. « Volatilisation of Pesticides under Field Conditions: Inverse Modelling and Pesticide Fate Models ». *Pest Management Science*, octobre, n/a - n/a. doi:10.1002/ps.4149.
- Itier, B., et A. Perrier. 1976. « Présentation analytique de l'advection. I. Advection liée aux variations horizontales de concentration et de température. » *Annales Agronomiques* 27 (2): 111-40.
- Jansma, J. W., et J. B. H. J. Linders. 1995. « Volatilization of pesticides from soil and plants after spraying. » Report n° 679102030. Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental protection, 48p.
- Jenkins, J. J., R. J. Cooper, et A. S. Curtis. 1990. « Comparison of pendimethalin airborne and dislodgeable residues following application to turfgrass. » In *Long Range Transport of Pesticides*, par D. A. E. Kurtz, 29-46. Chelsea, MI: Lewis Publishers.
- Jensen, N. O., et H. V. Andersen. 2008. « Estimation of Emission Fluxes from a Horizontal Flux Budget Method, Exemplified with Determination of Pesticide Volatilization. » *Environmental Pollution* 156 (1): 193-98. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.021.
- Jury, W. A., W. J. Farmer, et W. F. Spencer. 1984. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: II. Chemical Classification and Parameter Sensitivity ». *Journal of Environmental Quality* 13: 567-72. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040012x.
- Jury, W. A., W. F. Spencer, et W. J. Farmer. 1983a. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description ». *Journal of Environmental Quality* 12 (4): 558-64.
- . 1983b. « Use of models for assessing relative volatility, mobility, and persistence of pesticides and other trace organics in soil systems. » *Hazard Assessment of Chemicals: Current Developments* 2: 1-43.
- . 1984a. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: III. Application of Screening Model. » *Journal of Environmental Quality* 13: 573-79. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040013x.
- . 1984b. « Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil: IV. Review of Experimental Evidence ». *Journal of Environmental Quality* 13: 580-86. doi:10.2134/jeq1984.00472425001300040014x.
- Kaul, P., S. Gebauer, R. Neukampf, et H. Ganzelmeier. 1996. « Modeling of direct spray drift of plant protection products: field sprayers. » *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.* 48 (2): 21-31.
- Kishida, F., N. Takahashi, M. Matsuo, et H. Yamada. 1990. « A New Fugacity Model for Aerial Application of Pesticides. Part I. The Fate of a Pesticide in the "Spray Zone" and the "Adjacent Zones". » *Chemosphere* 21 (4-5): 627-45. doi:10.1016/0045-6535(90)90031-N.
- Klein, M. 1995. « PELMO: Pesticide Leaching Model, User manual version 2.01. » Schmollenberg: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie.
- Koblizkova, M., P. Ruzickova, P. Cupr, J. Komprda, I. Holoubek, et J. Klanova. 2009. « Soil Burdens of Persistent Organic Pollutants: Their Levels, Fate, and Risks. Part IV. Quantification of Volatilization Fluxes of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Contaminated Soil Surfaces. » *Environmental Science & Technology* 43 (10): 3588-95. doi:10.1021/es9003944.

- Koch, P., et T. Salou. 2013. « AgriBalyse®: rapport méthodologique. » version 1. Angers: ADEME.
- Koprivnjak, J. F., et L. Poissant. 1997. « Evaluation and application of a fugacity model to explain the partitioning of contaminants in the St. Lawrence River Valley ». *Water, air, and soil pollution*, juillet.
- Kördel, W., H. Klöppel, et M. Müller. 1999. « Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens zur Bewertung des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln in terrestrische Ökosysteme über den Luftpfad. » Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes FKZ: 360 03 017.
- Kubiak, R., T. Muller, T. Maurer, et K. W. Eichhorn. 1995. « Volatilization of Pesticides from Plant and Soil Surfaces—Field Versus Laboratory Experiments ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58 (1-4): 349-58. doi:10.1080/03067319508033136.
- Labreuche, J., F. Laurent, et J. Roger-Estrade. 2014. *Faut-il travailler le sol? Acquis et innovations pour une agriculture durable*. Editions Quae.
- Larsbo M, Jarvis NJ. 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Rep EmergoUppsala, Sweden: Swedish University of Agricultural Sciences, 49 pp.
- Le Cadre, E. 2004. « Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol, Le modèle Volt'Air. » Ph.D. Thesis, Paris: Institut National Agronomique Paris-Grignon.
- Lee, S., R. McLaughlin, M. Harnly, R. Gunier, et R. Kreutzer. 2002. « Community exposures to airborne agricultural pesticides in California: ranking of inhalation risks. » *Environmental Health Perspectives* 110 (12): 1175-84.
- Le Gall, A.C. 2004. « Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement. » n°3. INERIS/DRC-MECO-Ale.
- Leistra, M., A. M. A. van der Linden, J. J. T. I. Boesten, A. Tiktak, et F. van den Berg. 2001. « PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems: description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1 ». Wageningen: Alterra. <http://edepot.wur.nl/26563>, 115p.
- Leistra, M., et A. Wolters. 2004. « Computations on the Volatilisation of the Fungicide Fenpropimorph from Plants in a Wind Tunnel ». *Water Air and Soil Pollution* 157 (1-4): 133-48.
- Leistra, M., J.H. Smelt, et F. van den Berg. 2005. « Measured and Computed Volatilisation of the Fungicide Fenpropimorph from a Sugar Beet Crop ». *Pest Management Science* 61 (2): 151-58.
- Leistra, M., J. H. Smelt, J. H. Weststrate, F. van den Berg, et R. Aalderink. 2006. « Volatilization of the Pesticides Chlorpyrifos and Fenpropimorph from a Potato Crop ». *Environmental Science and Technology* 40 (1): 96-102.
- Leistra, M., et F. van den Berg. 2007. « Volatilization of Parathion and Chlorothalonil from a Potato Crop Simulated by the PEARL Model ». *Environmental Science & Technology* 41 (7): 2243-48.
- Leistra, M. 2011. « Methods for Estimating the Vapour Pressure of Organic Chemicals: Application to Five Pesticides. » Alterra-rapport - Wageningen University and Research Centre 2215, 60p.
- L'Hermite, N.; Gouzy, A. Identification and Classification of Preoccupying Pesticides for Health and the Environment: Sph'Air, a Decision Support System for Air Monitoring; N° DRC-09-80278-00977A; INERIS, 2009; 280p.
- Li, Y. F., M. T. Scholtz, et B. J. van Heyst. 2000. « Global Gridded Emission Inventories of α -Hexachlorocyclohexane ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105: 6621-32.
- Li, Y. F., T. F. Bidleman, et L. A. Barrie. 2001. « Toxaphene in the United States: 2. Emissions and Residues ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (D16): 17929-38. doi:10.1029/2000JD900823.
- Li, Y.-F., M. T. Scholtz, et B. J. van Heyst. 2003. « Global Gridded Emission Inventories of β -Hexachlorocyclohexane ». *Environmental Science & Technology* 37 (16): 3493-98. doi:10.1021/es034157d.
- Li, Y. F., S. Venkatesh, et D. Li. 2004. « Modeling Global Emissions and Residues of Pesticides. » *Environmental Modeling and Assessment* 9 (4): 237-43. doi:10.1007/s10666-005-3151-9.
- Li, R., M. T. Scholtz, Yang FuQuan, et J. J. Sloan. 2011a. « A Multimedia Fate and Chemical Transport Modeling System for Pesticides: II. Model Evaluation. » *Environmental Research Letters* 6 (3): 034030. doi:10.1088/1748-9326/6/3/034030.
- . 2011b. « A Multimedia Fate and Chemical Transport Modeling System for Pesticides: I. Model Development and Implementation. » *Environmental Research Letters* 6 (3): 034029. doi:10.1088/1748-9326/6/3/034029.
- Lichiheb, N. 2014. « Volatilisation des pesticides depuis les plantes : approche expérimentale et modélisation ». Thèse de doctorat, Paris: INRA, Ecole doctorale ABIES, AgroParisTech. 226p.
- Lichiheb, N., C. Bedos, E. Personne, P. Benoit, V. Bergheaud, O. Fanucci, J. Bouhlel, et E. Barriuso. 2015. « Measuring Leaf Penetration and Volatilization of Chlorothalonil and Epoxiconazole Applied on Wheat Leaves in a Laboratory-Scale Experiment ». *Journal of Environment Quality* 44 (6): 1782. doi:10.2134/jeq2015.03.0165.

- Lichiheb, N.; Personne, E.; Bedos, C.; Van den Berg, F.; Barriuso, E. 2016. Implementation of the Effects of Physicochemical Properties on the Foliar Penetration of Pesticides and Its Potential for Estimating Pesticide Volatilization from Plants. *Science of the Total Environment*. accepté.
- Linden, A. M. A. van der, J. G. Groenwold, R. Kruijne, R. Luttik, et R. C. M. Merkelbach. 2008. « Dutch Environmental Indicator for Plant Protection Products, Version 2: Input, Calculation and Aggregation Procedures ». Report 607600002/2008. RIVM. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607600002.pdf>.
- Loubet, B. 2000. « Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources. » Thèse de doctorat, Toulouse: Université Paul Sabatier. 330p.
- Loubet, B., C. Milford, M. A. Sutton, et P. Cellier. 2001. « Investigation of the Interaction between Sources and Sinks of Atmospheric Ammonia in an Upland Landscape Using a Simplified Dispersion-Exchange Model ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (D20): 24183-95. doi:10.1029/2001JD900238.
- Mackay, D., et S. Paterson. 1981. « Calculating fugacity. » *Environmental Science & Technology* 15 (9): 1006-14. doi:10.1021/es00091a001.
- Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung, et W. Neely. 1985. « Evaluating the environmental behavior of chemicals with a level III fugacity model. » *Chemosphere* 14 (3): 335-74. doi:10.1016/0045-6535(85)90061-X.
- Mackay, D., S. Paterson, et W. Y. Shiu. 1992. « Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. » *Chemosphere* 24 (6): 695-717. doi:10.1016/0045-6535(92)90531-U.
- Mackay, D., A. Di Guardo, S. Paterson, G. Kicsi, et C. E. Cowan. 1996a. « Assessing the Fate of New and Existing Chemicals: A Five-Stage Process ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (9): 1618-26. doi:10.1002/etc.5620150928.
- Mackay, D., A. Di Guardo, S. Paterson, et C. E. Cowan. 1996b. « Evaluating the Environmental Fate of a Variety of Types of Chemicals Using the EQC Model ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (9): 1627-37. doi:10.1002/etc.5620150929.
- Mackay, D. 2001. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach*. Second Edition. CRC Press.
- Majewski, M. S., D. E. Glotfelty, et J. N. Seiber. 1989. « A comparison of the aerodynamic and the theoretical-profile-shape methods for measuring pesticide evaporation from soil ». *Atmospheric Environment* (1967) 23 (5): 929-38. doi:10.1016/0004-6981(89)90297-7.
- Majewski, M. S., D. E. Glotfelty, U. Kyaw Tha Paw, et J. N. Seiber. 1990. « A Field Comparison of Several Methods for Measuring Pesticide Evaporation Rates from Soil ». *Environmental Science and Technology* 24 (10): 1490-97.
- Majewski, M. S., M. M. Mcchesney, et J. N. Seiber. 1991. « A Field Comparison of Two Methods for Measuring DCPA Soil Evaporation Rates ». *Environmental Toxicology and Chemistry* 10 (3): 301-11. doi:10.1002/etc.5620100302.
- Majewski, M., R. Desjardins, P. Rochette, E. Pattey, J. Seiber, et D. Glotfelty. 1993. « Field comparison of an eddy accumulation and an aerodynamic-gradient system for measuring pesticide volatilization fluxes ». *Environmental Science & Technology* 27 (1): 121-28. doi:10.1021/es00038a012.
- Majewski, M. S. 1999. « Micrometeorologic methods for measuring the post-application volatilization of pesticides ». *Water, Air, and Soil Pollution* 115 (1-4): 83-113. doi:10.1023/A:1005297121445.
- Mensink, B.J.W.G., et J. B. H. J. Linders. 1998. « Airborne pesticide concentrations near greenhouses ». Report 679102040. Bilthoven: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 63p.
- Miller, Paul. 2003. « The Measurement of Spray Drift ». *Pesticide Outlook* 14 (5): 205 9. doi:10.1039/B311466J.
- Mohammadi, B., et J.-M. Brun. 2006. « Similitude généralisée et modélisation géométrique à complexité réduite ». *Comptes Rendus Mécanique* 334 (10): 634-38. doi:10.1016/j.crme.2006.06.007.
- Nash, R. G. 1983. « Comparative volatilization and dissipation rates of several pesticides from soil ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31 (2): 210-17. doi:10.1021/jf00116a007.
- Nash, R. G. 1989a. « Volatilization and Dissipation of Acidic Herbicides from Soil under Controlled Conditions ». *Chemosphere* 18 (11-12): 2363-73.
- Nash, R. G. 1989b. « Models for estimating pesticide dissipation from soil and vapor decline in air. » *Chemosphere* 18: 2375-81.
- Nemecek, T., et T. Kägi. 2007. « Life cycle inventories of agricultural production systems. » Ecoinvent report No. 15. Zürich, Dübendorf: Agroscope Reckenholz-Taenikon Research Station ART, Swiss Centre for Life Cycle Inventories. https://db.ecoinvent.org/reports/15_Agriculture.pdf.
- Nemecek, T., F. Hayer, E. Bonnin, B. Carrouée, A. Schneider, et C. Vivier. 2015. « Designing eco-efficient crop rotations using life cycle assessment of crop combinations ». *European Journal of Agronomy* 65 (avril): 40-51. doi:10.1016/j.eja.2015.01.005.
- Nemecek, T., F. Hayer, E. Bonnin, B. Carrouée, A. Schneider, et C. Vivier. 2015. « Designing eco-efficient crop rotations using life cycle assessment of crop combinations ». *European Journal of Agronomy* 65 (avril): 40-51. doi:10.1016/j.eja.2015.01.005.

- Paraiba, L. C., L. P. de M. Plese, L. L. Foloni, et J. M. Carrasco. 2007. « Simulation of the Fate of the Insecticide Carbofuran in a Rice Field Using a Level 4 Fugacity Model ». *Spanish Journal of Agricultural Research* 5 (1): 43-50.
- Parmelee, L. H., E. R. Lemon, et A. W. Taylor. 1972. « Micrometeorological Measurement of Pesticide Vapor Flux from Bare Soil and Corn under Field Conditions ». *Water, Air, and Soil Pollution* 1 (4): 433-51. doi:10.1007/BF00250662.
- Paterson, S., D. Mackay, et C. McFarlane. 1994. « A Model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere ». *Environmental Science & Technology* 28 (13): 2259-66. doi:10.1021/es00062a009.
- Pattey, E., A. J. Cessna, R. L. Desjardins, L. A. Ken, P. Rochette, G. St-Amour, T. Zhu, et K. Headrick. 1995. « Herbicides Volatilization Measured by the Relaxed Eddy-Accumulation Technique Using Two Trapping Media ». *Agricultural and Forest Meteorology* 76 (3-4): 201-20. doi:10.1016/0168-1923(95)02225-M.
- Personne, E., B. Loubet, B. Herrmann, M. Mattsson, J. K. Schjoerring, E. Nemitz, M. A. Sutton, et P. Cellier. 2009. « SURFATM-NH3: a model combining the surface energy balance and bi-directional exchanges of ammonia applied at the field scale ». *Biogeosciences* 6 (8): 1371-88. doi:10.5194/bg-6-1371-2009.
- Phillips, J. C., et P. C. H. Miller. 1999. « Field and Wind Tunnel Measurements of the Airborne Spray Volume Downwind of Single Flat-Fan Nozzles ». *Journal of Agricultural Engineering Research* 72 (2): 161-70. doi:10.1006/jaer.1998.0359.
- Potier, D. 2015. « Pesticides et agro-écologie. Les champs du possible ». Rapport d'évaluation et de révision du plan Ecophyto. <http://agriculture.gouv.fr/ministere/pesticides-et-agro-ecologie-les-champs-du-possible>, 251p.
- Prueger, J. H., J. L. Hatfield, et T. J. Sauer. 1999. « Field-Scale Metolachlor Volatilization Flux Estimates from Broadcast and Banded Application Methods in Central Iowa. » *Journal of Environmental Quality* 28 (1): 75-81.
- Prueger, J. H., T. J. Gish, L. L. McConnell, L. G. Mckee, J. L. Hatfield, et W. P. Kustas. 2005. « Solar Radiation, Relative Humidity, and Soil Water Effects on Metolachlor Volatilization ». *Environmental Science & Technology* 39 (14): 5219-26. doi:10.1021/es048341q.
- Ramaprasad, J., M. Y. Tsai, K. Elgethun, V. R. Hebert, A. Felsot, M. G. Yost, et R. A. Fenske. 2004. « The Washington Aerial Spray Drift Study: Assessment of off-Target Organophosphorus Insecticide Atmospheric Movement by Plant Surface Volatilization. » *Atmospheric Environment* 38 (33): 5703-13. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.035.
- Raupach, M. R.; Briggs, P. R.; Ahmad, N.; Edge, V. E. 2001a. Endosulfan Transport II: Modelling Airborne Dispersal and Deposition by Spray and Vapour. *Journal of Environmental Quality*, 30 (3), 729-740.
- Raupach, M. R.; Briggs, P. R.; Ford, P. W.; Leys, J. F.; Muschal, M.; Cooper, B.; Edge, V. E. 2001b. Endosulfan Transport I: Integrative Assessment of Airborne and Waterborne Pathways. *Journal of Environmental Quality*, 30 (3), 714-728.
- Ravier, I., E. Haouisee, M. Clément, R. Seux, et O. Briand. 2005. « Field Experiments for the Evaluation of Pesticide Spray-Drift on Arable Crops ». *Pest Management Science* 61 (8): 728-36. doi:10.1002/ps.1049.
- Reichman, R., D. E. Rolston, S. R. Yates, et T. H. Skaggs. 2011. « Diurnal Variation of Diazinon Volatilization: Soil Moisture Effects ». *Environmental Science & Technology* 45 (6): 2144-49. doi:10.1021/es102921r.
- Renaud-Gentié, C., T. J. Dijkman, A. Bjørn, et M. Birkved. 2015. « Pesticide emission modelling and freshwater ecotoxicity assessment for Grapevine LCA: adaptation of PestLCI 2.0 to viticulture ». *International Journal of Life Cycle Assessment* 20 (11): 1528-43. doi:10.1007/s11367-015-0949-9.
- Rice, C. P., C. B. Nocketto, et P. Zara. 2002. « Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos, Alpha-Endosulfan, and Beta-Endosulfan from Freshly Tilled Soil. » *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (14): 4009-17. doi:10.1021/jf011571t.
- Robert, C., C. Fournier, C. Bedos, D. Gouache, et B. Perriot. 2015. « L'architecture des couverts végétaux: un levier pour réduire l'utilisation des fongicides ? (ECHAP). » Rapport final, programme Pesticides (APR 2009), 68p.
- Rosenbaum, R. K., A. Anton, X. Bengoa, A. Bjørn, R. Brain, C. Bulle, N. Cosme, et al. 2015. « The Glasgow Consensus on the Delineation between Pesticide Emission Inventory and Impact Assessment for LCA ». *The International Journal of Life Cycle Assessment* 20 (6): 765-76. doi:10.1007/s11367-015-0871-1.
- Ross, L. J., S. Nicosia, M. M. McChesney, K. L. Hefner, D. A. Gonzalez, et J. N. Seiber. 1990. « Volatilization, Off-Site Deposition, and Dissipation of DCPA in the Field ». *Journal of Environment Quality* 19 (4): 715. doi:10.2134/jeq1990.00472425001900040014x.
- Rüdel, H., et B. Waymann. 1992. « Volatility testing of pesticides in a wind tunnel. » In *Proceedings Brighton Crop Protection Conference. Pests and Diseases*. 1992. Brighton Crop Protection Council (BCPC), Farnham, Surrey, UK.
- Salvyani, M., et R. P. Cromwell. 1992. « Spray drift from ground and aerial applications. » *Transactions of the ASE* 35 (4): 1113-20.
- Salyani, M., D. R. Miller, M. Farooq, et R. D. Sweeb. 2013. « Effects of Sprayer Operating Parameters on Airborne Drift from Citrus Air-Carrier Sprayers ». *Agricultural Engineering International: CIGR Journal* 15 (1): 27-36.

- Sarigiannis, D. A., P. Kontoroupi, E. S. Solomou, S. Nikolaki, et A. J. Karabelas. 2013. « Inventory of Pesticide Emissions into the Air in Europe ». *Atmospheric Environment* 75: 6-14. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.003.
- Scholtz, M. T., et E. C. Voldner. 1992. « Estimation of pesticide emissions to the air resulting from agricultural applications. » In *Atmospheric Chemistry: Proceedings of the 9th World Clean Air Congress and Exhibition*, 12 pp. Montreal, Canada: Air and waste management association.
- Scholtz, M. T., C. F. Slama, et E. C. Voldner. 1993. « Pesticide emission factors from agricultural soils. » In *Proceedings of the 86th Annual Meeting of Air & Waste Management Association (AWMA)*, 11 pp. Denver, Colorado.
- Scholtz, M. T., A. C. McMillan, C. F. Slama, Y.-F. Li, N. Ting, et K. A. Davidson. 1996. « Gridded seasonal atrazine volatilization from agricultural lands in the Great Lakes Basin. » In *Atmospheric Deposition to the Great Waters*. Niagara Falls, NY.
- Scholtz, M. T., B. J. van Heyst, et A. Ivanoff. 1999. « Documentation for the gridded hourly atrazine emissions data set for the Lake Michigan mass balance study. » EPA 600/R-99/067. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- Scholtz, M. T., E. Voldner, A. C. McMillan, et B. J. van Heyst. 2002a. « A Pesticide Emission Model (PEM) Part I: Model Development. » *Atmospheric Environment* 36 (32): 5005-13. doi:10.1016/S1352-2310(02)00570-8.
- Scholtz, M. T., E. Voldner, B. J. van Heyst, A. C. McMillan, et E. Pattey. 2002b. « A Pesticide Emission Model (PEM) Part II: Model Evaluation. » *Atmospheric Environment* 36 (32): 5015-24. doi:10.1016/S1352-2310(02)00571-X.
- Scholtz, M. T., et T. F. Bidleman. 2006. « Modelling of the Long Term Fate of Pesticide Residues in Agricultural Soils and Their Surface Exchange with the Atmosphere: Part I. Model Description and Evaluation. » *Science of the Total Environment* 368 (2/3): 823-38. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.03.023.
- . 2007. « Modelling of the Long-Term Fate of Pesticide Residues in Agricultural Soils and Their Surface Exchange with the Atmosphere: Part II. Projected Long-Term Fate of Pesticide Residues. » *Science of the Total Environment* 377 (1): 61-80. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.084.
- Segawa, R., J. Levine, R. Neal, et M. Brattesani. 2014. « Community Air Monitoring for Pesticides. Part 1: Selecting Pesticides and a Community. » *Environmental Monitoring and Assessment* 186 (3): 1327-41. doi:10.1007/s10661-013-3507-6.
- Seiber, J. N.; Woodrow, J. E. 1983. Methods for studying pesticide atmospheric dispersal and fate at treated areas In *Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment*; Gunther, F. A., Gunther, J. D., Eds.; Springer New York: New York, NY pp 217–229. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-5462-1_16.
- Siebers, J., H. D. Haenel, et D. Gottschild. 1993. « Untersuchungen zur Verfluchtigung von Lindan unter Freilandbedingungen - Bestimmung aus Konzentrationsmessungen in Luft und aus Rückstandsmessungen. » *Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes* 45 (11): 240-46.
- Sinfort, C. 2006. « Couplage entre recherche expérimentale et modélisation pour l'optimisation des procédés de pulvérisation agricole ». HDR, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00105765/document>.
- Sinfort, C., E. Cotteux, B. Bonicelli, B. Ruelle, M. Douchin, M. Berenger, J. Lagrevol, O. Liet, et V. De Rudnicki. 2009. « Influence des conditions et matériels de pulvérisation sur les pertes de pesticides au sol et dans l'air en viticulture Languedocienne ». In , 4 - p. Toulouse (FRA). <http://hal.cirad.fr/hal-00468872/>.
- Smelt, J. H., R. A. Smidt, F. van den Berg, A. M. Matser, A. Stork, et H. Ophoff. 1997. « Volatilization of fenpropimorph and clopyralid after spraying onto a sugar beet crop ». Wageningen, SC-DLO, 1997. Report 136, 45 pp.
- Smidt, R. A., A. A. M. F. R. Smit, F. van den Berg, J. Denneboom, J. C. van de Zande, H. J. Holterman, et J. F. M. Huijsmans. 2000. « Beschrijving van de emissie van bestrijdingsmiddelen naar de lucht bij bespuiting van bodem of gewas in ISBEST 3.0. » Rapport 207. Wageningen, The Netherlands: Alterra, 64p.
- Smit, A. A. M. F. R., F. van den Berg, et M. Leistra. 1997. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Fallow Soil ». Environmental Planning Bureau Series 2. Wageningen: DLO Winand Staring Centre, 94p.
- Smit, A. A. M. F. R., M. Leistra, et F. van den Berg. 1998. « Estimation Method for the Volatilization of Pesticides from Plants ». 1387-4292. Environmental Planning Bureau Series 4. Wageningen: DLO Winand Staring Centre, 101p.
- Spencer, W. F., M. M. Cliath, W. A. Jury, et Lian-Zhong Zhang. 1988. « Volatilization of Organic Chemicals from Soil as Related to Their Henry's Law Constants. » *Journal of Environmental Quality* 17 (3): 504-9.
- Spencer, W. F., et M. M. Cliath. 1990. « Movement of Pesticides from Soil to the Atmosphere. » In *Long Range Transport of Pesticides*, par D. A. Kurtz, 1-16. Lewis Publ.
- Staimer, N., T. Müller, et R. Kubiak. 1996. « Volatilization of ¹⁴C-Labelled Fenpropimorph after Application to Plants and Soil under Simulated Outdoor Conditions ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 65 (1-4): 183-91. doi:10.1080/03067319608045553.
- Stallinga, H., H. J. Holterman, J. G. P. Michielsen, et P. van Velde. 2008. « A two-year experimental study on airborne drift using active and passive sampling ». In *Proceedings of the International Conference Advances in Pesticide Application, Cambridge*,

UK, 9 - 11 January, 2008, édité par Glass CR Carpenter PI Cooper SE Alexander LS, Stock D Magri B Robinson Th Andersen PG, et Thornhill EW Zande J van de Taylor WA, 1-8. Association of Applied Biologists.

Stella, P., E. Personne, B. Loubet, E. Lamaud, E. Ceschia, P. Beziat, J. M. Bonnefond, et al. 2011. « Predicting and Partitioning Ozone Fluxes to Maize Crops from Sowing to Harvest: The Surf-atm-O3 Model. » *Biogeosciences* 8: 6701-41. doi:10.5194/bg-8-2869-2011.

Stork, A., R. Witte, et F. Fuhr. 1994. « A Wind Tunnel for Measuring the Gaseous Losses of Environmental Chemicals from the Soil/plant System under Field-like Conditions. » *Environmental Science and Pollution Research International* 1 (4): 234-45. doi:10.1007/BF02986536.

Stork, A., H. Ophoff, J. Smelt, et F. Führ. 1998. « Volatilization of clopyralid and terbuthylazine under field conditions: comparison of field and wind-tunnel experiments. » *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz* 16: 745-55.

Striebel, M. 2015. « La pollution de l'air par les produits phytopharmaceutiques : élaboration d'un guide de bonnes pratiques – Application au contexte alsacien ». Mémoire de fin d'études, Agrocampus Ouest CFR Angers.

Sundaram, K. M. S., et A. Sundaram. 1989. « Relative volatilization of three insecticides from deposits on fir foliage following spray application under laboratory conditions ». *Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes* 24 (2): 167-82. doi:10.1080/03601238909372642.

Swann, R. L., P. J. McCall, et S. M. Unger. 1982. « Volatility of pesticides from soil surfaces - Chapter 16 ». In *Handbook of chemical property estimation methods*, édité par W. J. Layman, W. F. Reehl, et D. H. Rosenblatt, 25-27.

Taylor, A. W., D. E. Glotfelty, B. L. Glass, H. P. Freeman, et W. M. Edwards. 1976. « Volatilization of Dieldrin and Heptachlor from a Maize Field. » *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 24 (3): 625-31. doi:10.1021/jf60205a030.

Taylor, A. W., D. E. Glotfelty, B. C. Turner, R. E. Silver, H. P. Freeman, et A. Weiss. 1977. « Volatilization of dieldrin and heptachlor residues from field vegetation ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 25 (3): 542-48. doi:10.1021/jf60211a021.

Thiollet, M. 2003. « Construction des indicateurs viti-environnementaux de la méthode INDIGO. » Colmar: INRA.

Tinsley, I. J. 1979. « Chapter 4: Evaporation ». In *Chemical Concepts in Pollutant Behavior*. New York: Wiley.

Turner, B. C., D. E. Glotfelty, A. W. Taylor, et D. R. Watson. 1978. « Volatilization of Microencapsulated and Conventionally Applied Chlorpropham in the Field1 ». *Agronomy Journal* 70 (6): 933. doi:10.2134/agronj1978.00021962007000060010x.

Vanclooster, M., J. D. P. Garcet, J. J. T. I. Boesten, F. van den Berg, M. Leistra, J. Smelt, N. Jarvis, et al. 2003. « Effective approaches for Assessing the Predicted Environmental Concentrations of Pesticides: A proposal supporting the harmonised registration of pesticides in Europe. Armstrong, A.j, Baouroui, F.i, Bidoglio, G.i, Boesten, J.J.T.I.b, Buraeul, P.d, Capri, E.f, De Nie, D.h, Fernandez, E.e, Jarvis, N.c, Jones, A.i, Klein, M.g, Leistra, M.b, Linnemann, V.d, Pineros Garcet, J.D.a, Smelt, J.H.b, Tiktak, A.h, Trevisan, M.f, Van den Berg, F.b, Van der Linden, A.M.A.h, Vereecken, H.d, Wolters, A.d ». APECOP project final report QLK4-CT-1999-01238.

Van Zelm, R., P. Larrey-Lassalle, et P. Roux. 2014. « Bridging the gap between life cycle inventory and impact assessment for toxicological assessments of pesticides used in crop production ». *Chemosphere* 100 (avril): 175-81. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.11.037.

Wauchope, R. D., T. M. Buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn-Beckers, et J. P. Burt. 1992. « The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making. » In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, G. W. Ware, Springer-Verlag, 123:1-155. NY.

Waymann, B., et H. Rüdél. 1995. « Influence of air velocity, application dose, and test area size on the volatilisation of lindane. » *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58 (1-4): 371-78. doi:10.1080/03067319508033138.

Weber, J. B., D. H. Hardy, et R. B. Leidy. 2002. « Laboratory, Greenhouse, and Field Lysimeter Studies of 14C-Atrazine Volatilization ». In *Pesticide Environmental Fate*, 813:125-42. ACS Symposium Series 813. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2002-0813.ch009>.

Werf, H. M. G. van der, et C. Zimmer. 1998. « Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue ». *Courrier de l'environnement de l'INRA*, n° 34 (juillet): 47-66.

Wesenbeeck, I. van, J. Driver, et J. Ross. 2008. « Relationship Between the Evaporation Rate and Vapor Pressure of Moderately and Highly Volatile Chemicals ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80 (4): 315-18. doi:10.1007/s00128-008-9380-2.

Whang, J. M., C. J. Schomburg, D. E. Glotfelty, et A. W. Taylor. 1993. « Volatilization of Fonofos, Chlorpyrifos, and Atrazine from Conventional and No-till Surface Soils in the Field ». *Journal of Environmental Quality* 22 (1): 173-80.

White, A. W., L. A. Harper, R. A. Leonard, et J. W. Turnbull. 1977. « Trifluralin Volatilization Losses from a Soybean Field ». *Journal of Environment Quality* 6 (1): 105. doi:10.2134/jeq1977.00472425000600010023x.

Wienhold, B. J., A. M. Sadeghi, et T. J. Gish. 1993. « Effect of Starch Encapsulation and Temperature on Volatilization of Atrazine and Alachlor ». *Journal of Environment Quality* 22 (1): 162-66. doi:10.2134/jeq1993.00472425002200010021x.

- Wienhold, B.J., et T.J. Gish. 1994. « Effect of Formulation and Tillage Practice on Volatilization of Atrazine and Alachlor ». *Journal of Environment Quality* 23 (2): 292-98. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300020011x.
- Wiens, F.J., Reactive Organic Gas Emissions from Pesticide Use in California. California Air Resources Board, Report No. PD-777-002. Sacramento, California.
- Willis, G. H., L. L. McDowell, L. A. Harper, L. M. Southwick, et S. Smith. 1983. « Seasonal Disappearance and Volatilization of Toxaphene and DDT from a Cotton Field¹ ». *Journal of Environment Quality* 12 (1): 80. doi:10.2134/jeq1983.00472425001200010013x.
- Willis, G. H., Le. L. McDowell, S. Smith, et L. M. Southwick. 1992. « Effect of Weather Variables on Methyl Parathion Disappearance from Cotton Foliage ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 48 (3): 394-400. doi:10.1007/BF00195638.
- Wolf, T. M., R. Grover, K. Wallace, S. R. Shewchuk, et J. Maybank. 1993. « Effect of protective shields on drift and deposition characteristics of field sprayers ». *Canadian Journal of Plant Science* 73 (4): 1261-73. doi:10.4141/cjps93-165.
- Wolters, A., T. Kromer, V. Linnemann, H. Ophoff, A. Stork, et H. Vereecken. 2002. « Volatilization of [14C]fluoranthene and [14C]diflufenican after Soil Surface Application under Field-like Conditions: Measurement and Comparison with Different Model Approaches. » *Agronomie* 22 (4): 337-50. doi:10.1051/agro:2002016.
- Wolters, A. 2003. « Pesticide Volatilization from Soil and Plant Surfaces: Measurements at Different Scales versus Model Predictions ». Schwalmtal (Nordrhein-Westfalen): Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- Wolters, A., M. Leistra, V. Linnemann, J. H. Smelt, F. van den Berg, M. Klein, N. Jarvis, J. J. T. I. Boesten, et H. Vereecken. 2003. *Pesticide Volatilisation from Plants: Improvement of the PEARL, PELMO, and MACRO Models*. Édité par A. A. M. Del Re, E. Capri, L. Padovani, et M. Trevisan. Pavia, Italy: La Goliardica Pavese s.r.l.
- Wolters, A., V. Linnemann, J. C. van de Zande, et H. Vereecken. 2008. « Field experiment on spray drift: Deposition and airborne drift during application to a winter wheat crop ». *Science of The Total Environment* 405 (1–3): 269-77. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.060.
- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et L. W. Baker. 1997. « Correlation Techniques for Estimating Pesticide Volatilization Flux and Downwind Concentrations. » *Environmental Science & Technology* 31 (2): 523-29. doi:10.1021/es960357w.
- Woodrow, J. E., J. N. Seiber, et C. Dary. 2001. « Predicting pesticide emissions and downwind concentrations using correlations with estimated vapor pressures ». *Journal of agricultural and food chemistry* 49 (8): 3841-46.
- Yates, S. R. 1993. « Determining off-Site Concentrations of Volatile Pesticides Using the Trajectory-Simulation Model. » *Journal of Environmental Quality* 22 (3): 481-86.
- Yates, S.R. 2006. « Measuring Herbicide Volatilization from Bare Soil ». *Environmental Science and Technology* 40 (10): 3223-28. doi:10.1021/es060186n.
- Zande, J. C. van de, H. Stallinga, J. M. G. P. Michielsen, et P. van Velde. 2005. « Effect of sprayer speed on spray drift. » *Annu. Rev. Agr. Eng.* 4 (1): 129-42.
- Zhu, T., R. L. Desjardins, J. I. MacPherson, E. Pattey, et G. St. Amour. 1998. « Aircraft Measurements of the Concentration and Flux of Agrochemicals. » *Environmental Science & Technology* 32 (8): 1032-38. doi:10.1021/es970246c.
- Zhu, H., H. Guler, R. C. Derksen, et H. E. Ozkan. 2005. « Comparison of airborne and ground spray deposits with hollow cone nozzle, low drift nozzle and drift retardant. » In *Proceedings of the 9th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture & 27th International Conference of CIGR, Section IV: The Efficient Use of Electricity and Renewable Energy Sources in Agriculture*, 73-78.
- Zivan O, Segal-Rosenheimer M, Dubowski Y (2016) Airborne organophosphate pesticides drift in Mediterranean climate: The importance of secondary drift. *Atmospheric Environment* 127:155–162. doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.12.003.

Liste des équations, figures, graphes et tableaux

Equations

Équation 1 : Equation classique d'estimation des émissions.....	28
Équation 2 : Calcul du taux de volatilisation pour les composés actifs de catégorie I et II d'après le modèle de BAM	32
Équation 3 : Calcul du taux de volatilisation pour les composés actifs de catégorie III d'après le modèle de BAM	32
Équation 4 : Estimation empirique des émissions lors de l'application dans le cas de la vigne (Gil et al., 2007).....	43
Équation 5 : Décroissance exponentielle de la volatilisation (Raupach et al., 2001).....	44
Équation 6 : Equation Knudsen (Tinsley, 1979).....	44
Équation 7 : Estimation du taux de volatilisation, selon la méthode Dow (Jansma & Linders, 1995), pour les applications en surface sur sol nu	48
Équation 8 : Estimation du taux de volatilisation, selon la méthode Dow (Jansma & Linders, 1995), pour les applications en surface sur couvert végétal	48
Équation 9 : Estimation des flux cumulés, selon Smit <i>et al.</i> (1997), pour des applications au champ en conditions normales et humides.....	50
Équation 10 : Estimation des flux cumulés, selon Smit <i>et al.</i> (1997), pour des applications au champ en conditions sèches	51
Équation 11 : Estimation des flux cumulés, selon Smit <i>et al.</i> (1997), pour des applications sur sol en serre.....	51
Équation 12 : Estimation des flux cumulés, selon Smit <i>et al.</i> (1998), pour des applications en surface au champ sur couvert végétal	52
Équation 13 : Estimation des flux cumulés, selon Smit <i>et al.</i> (1998), pour des applications de surface sur légumes, pommes de terre, betteraves à sucre.....	52
Équation 14 : Estimation des flux cumulés, selon Smidt <i>et al.</i> (2000), pour des applications de surface sur couvert végétal	53
Équation 15 : équation de régression proposée par Wesenbeeck <i>et al.</i> (2008)	54
Équation 16 : Equation générique utilisée dans PestLCI 2.0 pour le calcul de la dérive	75
Équation 17 : Equation utilisée dans PestLCI 2.0 pour le calcul de la dérive sédimentaire suite à une pulvérisation conventionnelle sur pommes de terre.....	75
Équation 18 : Mode de calcul dans PestLCI de la constante du taux de volatilisation depuis le sol (d'après Mackay, 2001).....	76
Équation 19: mode de calcul des valeurs D	76
Équation 20: mode de calcul de la valeur D dans la couche d'air frontière.	76
Équation 21 : mode de calcul de la diffusivité des molécules organiques dans l'air B _{ia}	76
Équation 22 : Equation différentielle décrivant la masse de la molécule de pesticide dans le compartiment i en fonction du temps et résultant des processus de dégradation ($k_{i,loss}$) et de transferts ($k_{l \leftarrow i}$ et $k_{i \leftarrow j}$) entre les compartiments. En utilisant l'algèbre matricielle (par décomposition de matrice), le modèle résoud simultanément les équations pour tous les compartiments ce qui permet d'assurer l'équilibre de masse du pesticide (Fantke et al., 2013).	80
Équation 23 : Calcul des coefficients de taux de transfert $k_{j \leftarrow i, diff}$ entre compartiments i et j.	81
Équation 24 : Calcul de la fugacité (modèle de fugacité de niveau I)	84
Équation 25 : Equation pour le calcul de la valeur D de dégradation pour le compartiment i dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II	85
Équation 26 : Equation pour le calcul de la valeur D d'advection pour le compartiment i dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II	85
Équation 27 : Calcul de la fugacité dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II.....	86

Équation 28 : Calcul du temps de résidence ou de la persistance globale dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II	86
Équation 29 : Calcul des persistances par réaction t_R et par advection t_A dans le cadre du modèle de fugacité de niveau II	86
Équation 30 : Flux d'advection	87
Équation 31 : Flux de diffusion	87
Équation 32 : Equation pour le calcul de la volatilisation de l'eau vers l'air	89
Équation 33 : Equation pour le calcul de la volatilisation du sol vers l'air	89
Équation 34 : équation pronostique de convection-dispersion.....	100
Équation 35 : Calcul du flux de volatilisation dans le modèle BAM des composés actifs incorporés dans le sol ($E = 0$, pas de résistance de la couche limite atmosphérique)	100
Équation 36 : Calcul du flux de volatilisation dans le modèle BAM des composés actifs incorporés dans le sol ($E = 0$, présence d'une couche limite atmosphérique).....	101
Équation 37 : Paramétrisation de la volatilisation dans le modèle Volt'Air-Pesticides (Bedos <i>et al.</i> , 2009).....	114
Équation 38 : corrélation flux de volatilisation et caractéristiques physico-chimiques des substances actives phytopharmaceutiques	117
Équation 39 : Paramétrisation de la volatilisation depuis le couvert végétal dans le modèle SURFATM-Pesticides (Lichiheb, 2014)	118
Équation 40 : Calcul du flux instantané de volatilisation dans la méthode aérodynamique	152
Équation 41 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), des substances organiques gazeuses d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte agricole.....	227
Équation 42 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), de COV d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte non agricole pour les usages municipaux	227
Équation 43 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), de COV issu de la substance active d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte non agricole pour les usages commerciaux (équation 1 avec $PVI=0$).....	227

Figures

Figure 1 : Occupation de sols en France métropolitaine en 2014 (source : Agreste).....	10
Figure 2 : Part de surface traitée et nombre moyen de traitements selon les productions en grandes cultures et les familles de produits (herbicides, fongicides, insecticides) et répartition de l'IFT sur le territoire métropolitain (source : Agreste – Pratiques culturales grandes cultures 2011)	11
Figure 3 : Nombre moyen de traitements phytopharmaceutiques selon les espèces fruitières (gauche) par famille de produits et selon les bassins viticoles (droite) (source : Agreste – Enquête sur les pratiques phytopharmaceutiques en arboriculture 2012 (gauche) / Enquête sur les pratiques culturales en viticulture 2013)	12
Figure 4 : Part de l'agriculture biologique en 2014 en nombre d'exploitations, millier d'hectare et % selon les productions végétales et évolution de cette agriculture entre 1996 et 2014 (sources : (gauche) Agence Bio, Agreste, (droite) Agence bio).....	12
Figure 5 : Voies de contamination dans l'air durant et après application (d'après Bedos <i>et al.</i> 2002a)	14
Figure 6: Facteurs influençant l'émission par dérive	15
Figure 7 : Facteurs influençant le taux de volatilisation en post-application sur sol nu (les facteurs les plus influents sont signalés en violet).....	16
Figure 8 : émission, transport, transformation et dépôt des polluants dans l'atmosphère (gauche) et circulation des polluants atmosphériques à l'échelle planétaire (droite) (sources : Plaque Primequal-ADEME ©ADEME)	16
Figure 9 : Risque de pollution de l'air et d'impact estimé dans l'indicateur I-Phy à partir de la volatilité, du type d'application (T. appl.), de la persistance (DT50) et de la toxicité vis-à-vis de l'homme (Tox. H) (encadré clair, F : favorable / encadré grisé, D : défavorable) (d'après van der Werf & Zimmer, 1998)	59
Figure 10 : Schéma du modèle PestLCI 2.0	73

Figure 11 : Voies de transfert prises en compte dans le modèle PestLCI 2.0 (Dijkman <i>et al.</i> , 2012) (gris clair : émissions vers l'air, gris moyen : émissions vers les eaux souterraines ; gris foncé : émissions vers les eaux de surface ; blanc : élimination par dégradation ou assimilation)	74
Figure 12 : Représentation de l'environnement générique ("unit world") utilisé dans les modèles de fugacité (Mackay <i>et al.</i> , 1985)	83
Figure 13 : Présentation du champ typique défini pour la simulation du modèle IDEFICS (d'après Holterman <i>et al.</i> , 1997)	95
Figure 14 : Représentation du sol et de la surface du sol dans le modèle BAM (Calvet, 2005).....	102
Figure 15 : Résumé des paramètres d'entrée, des sorties et des principaux modules de PEM (d'après Scholtz & Voldner, 1992). Il faudrait en toute rigueur rajouter dans ce schéma les paramètres relatifs au couvert végétal (épaisseur de la cuticule, diffusivité du pesticide dans la cuticule, constante de photodégradation, ...), non explicité dans ce premier schéma en date de 1992.....	109
Figure 16 : Carte de facteurs d'émission du toxaphène pulvérisé en surface pour les Etats-Unis pour un système de grille de latitude et longitude 1° x 1° (une cellule ≈ 20 km x 20 km) (Li & Bidleman, 2001).....	110
Figure 17 : Processus et paramètres impliqués dans le calcul du flux de volatilisation par le modèle Volt'Air	113
Figure 18 : Scénarios pour les multisimulations de Volt'Air (Bedos <i>et al.</i> , 2013b).....	116
Figure 19 : Volatilisation cumulée (30 jours après l'application) simulée par Volt'Air-Pesticides pour les 26 PPP (application sur sol nu). En haut, moyenne sur toutes les conditions pédoclimatiques et les périodes d'application et pour différentes dimensions de la parcelle traitée. En bas, pour une dimension de la parcelle source, les barres représentant l'effet des conditions pédoclimatiques sur les 3 localisations choisies, les 3 périodes d'application chaque année et les 9 années climatiques. Les conditions pédoclimatiques engendrent une variabilité entre 1 et 102% selon les composés.	116

Graphes

Graphe 1 : Histogramme de fréquence pour les pressions de vapeur P_v des substances référencées en 2008 (516 SA) et valeurs de P_v pour les substances considérées par EPA (1994) pour le développement de facteurs d'émission pour les applications en surface (rouge : interdite à ce jour ; vert : autorisée ; bleu : autre valeur de P_v relevée), gamme représentée par les rectangles superposés sur le graphe (en violet la gamme de valeurs obtenues en ajoutant les valeurs indiquées dans différentes bases de données pour 3 composés)	61
Graphe 2 : Histogramme de fréquence pour les pressions de vapeur P_v des substances référencées en 2008 (516 SA) et valeurs de P_v des 11 substances citées par EEA (1999) (rouge : interdite à ce jour), gamme représentée par le rectangle superposé sur le graphe	62
Graphe 3 : Mise en regard des facteurs d'émission proposés par EPA (1994) et par EEA (1999)	63
Graphes 4, 5 et 6 : courbes de flux de volatilisation des composés de catégories I, II et III (Jury <i>et al.</i> , 1984b).....	104
Graphe 7 : Substances actives ayant fait l'objet de mesures de flux de volatilisation (toutes conditions confondues)	171
Graphe 8 : Pressions de vapeur des substances phytopharmaceutiques étudiées	171
Graphe 9 : Nombre d'études réalisés au champ de 1972 à 2016 (N = 60)	171

Photographies

Photo 1 : Collecteurs passifs (©IRSTEA, Projet LIFE AWARE Environnement 2005-2009).....	141
Photo 2 : Exemples de pulvérisateurs viticoles (photos IRESTEA/IFV).....	150
Photo 3 : Systèmes de mesures de flux de volatilisation : en haut gauche, en laboratoire ; en haut droite, au champ avec les méthodes de gradients ; en bas : en conditions semi-contrôlées à l'aide de tunnel de ventilation.....	151

Tableaux

Tableau 1 : Besoins en termes de facteurs d'émission (FE) des pesticides selon les utilisations faites	21
Tableau 2 : Choix des mots autour des dénominations « pesticides », « air », « émissions » pour interroger la BDD CAB Abstracts et leur équivalent en français	24
Tableau 3 : Liste des experts rencontrés	25
Tableau 4 : Liste des personnes contactées sur publications ou renseignements	25
Tableau 5 : Résultats de l'interrogation des BDD CAB Abstracts, Agricola, Environment Complete et de Scopus, de la base WaY et de la recherche libre	26
Tableau 6 : Type et nombre de documents référencés (réalisation : M. Pavlidès)	26
Tableau 7 : Facteurs d'émission par volatilisation après une application de PPP par défaut de niveau 1, selon EPA (1994), pour les substances actives en fonction de la méthode d'application et de la pression de vapeur. Les applications en surface concernent des applications sur sol nu ou couvert et les applications avec incorporations concernent les applications sur sol nu.	31
Tableau 8 : Utilisation des facteurs d'émission d'EPA dans les cadastres d'émissions réalisés par différentes AASQA : domaine d'application et limites	35
Tableau 9 : Présentation par EEA (1999) des facteurs d'émission de 11 substances actives utilisées dans les produits phytopharmaceutiques	37
Tableau 10 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon EEA (1999), pour les substances actives en fonction de la pression de vapeur	37
Tableau 11 : Facteurs d'émission proposés par Berdowski <i>et al.</i> (1997) pour 6 substances actives phytopharmaceutiques	38
Tableau 12 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon Anon (1996), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application (brumisation, bas volume)	39
Tableau 13 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, cités par FOCUS (2008), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application	40
Tableau 14 : Facteurs d'émission par défaut de niveau 1, selon Linden <i>et al.</i> (2008), pour les substances actives émises à partir des serres, en fonction de la pression de vapeur et de la technique d'application	41
Tableau 15 : Distribution entre les compartiments environnementaux du 2,4-D appliqué sur maïs par unité selon 6 méthodes d'inventaire des émissions de PPP au champ (adapté de Rosenbaum <i>et al.</i> , 2015). Les valeurs présentées pour le modèle PestLCI correspondent à une simulation paramétrée aux caractéristiques de la molécule et du maïs alors que pour les autres approches il s'agit de constantes, indépendantes du sol, climat et pratique.	42
Tableau 16 : Corrélations de Woodrow <i>et al.</i> (1997)	46
Tableau 17 : Classes de pression de vapeur citées par FOCUS (2008)	56
Tableau 18 : 3 groupes de volatilité relative (EPPO, 2003)	56
Tableau 19 : Attribution de notes selon la volatilité des composés actifs (d'après Segawa <i>et al.</i> , 2014)	56
Tableau 20 : Tableau récapitulatif des facteurs d'émission existants	65
Tableau 21 : Tableau récapitulatif des équations simples pour le calcul de flux	70
Tableau 22 : Paramètres utilisés dans les équations de dérive (Holterman & Zande, 2003)	75
Tableau 23 : Description et données de sortie des différents niveaux de modèles de fugacité (d'après Mackay <i>et al.</i> , 1996a ; Le Gall, 2004)	83
Tableau 24 : Equations pour le calcul des capacités de fugacité selon les différents compartiments composant l'environnement générique dans le cadre des modèles de fugacité	84
Tableau 25 : Compartiments et sous-compartiments composant l'environnement dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III	88
Tableau 26 : Paramètres de vitesse de transport intermédiés (U) selon Mackay <i>et al.</i> (1992) dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III	88
Tableau 27 : Valeurs D de transport intermédiés selon Mackay <i>et al.</i> (1992, 1996b) dans le cadre du modèle de fugacité de niveau III (en gras : informations concernant le compartiment atmosphérique)	89

Tableau 28 : Simulations réalisées dans l'étude de la fraction évaporée de la pulvérisation (Holterman, 2003 com. pers., d'après FOCUS 2008)	96
Tableau 29 : Simulations réalisées dans l'étude de la fraction évaporée de la pulvérisation (Holterman, 2001) en fonction du type de buse utilisé	97
Tableau 30 : Différences de comportement de volatilisation des pesticides de catégorie I et de catégorie III (Bedos, 2000c)	102
Tableau 31 : Test de screening de la volatilisation dans le modèle BAM – fiche mémo	108
Tableau 32 : Détail des données d'entrée du modèle Volt'Air-Pesticides d'après Bedos & Loubet (2010)	114
Tableau 33 : Données d'entrée du modèle SURFATM-Pesticides	118
Tableau 34 : Synthèse des modèles incluant un module de volatilisation ou développés pour estimer les émissions des SA vers l'atmosphère	124
Tableau 35 : Intérêts et limites des outils d'estimation des émissions	134
Tableau 36 : Paramètres d'entrée par outils et disponibilité de l'information	136
Tableau 37 : Valeurs de pression de vapeur relevées dans la littérature et constante de Henry calculée pour le propyzamide (d'après Houbraken <i>et al.</i> , 2016)	137
Tableau 38 : Mesures au champ de la dérive aérienne	142
Tableau 39 : Mesures au champ de flux de volatilisation en post-application	155
Tableau 40 : Mesures en laboratoire ou en tunnel de ventilation des flux de volatilisation en post-application	163
Tableau 41 : Mesures de réduction de la dérive de pulvérisation	173
Tableau 42 : Leviers d'action pour limiter les pertes vers l'atmosphère en post-application	176
Tableau 43 : Tableau récapitulatifs des pistes de recherche identifiées	184
Tableau 44 : Tableau descriptif des bases de données scientifiques internationales consultées	214
Tableau 45 : Tableau descriptif des bases de données bibliographiques consultées des universités et centres de recherche	214
Tableau 46 : Série 1 de recherches effectuées sous CAB Abstracts donnant comme résultat 985 références	215
Tableau 47 : Série 2 de recherches effectuées sous CAB Abstracts donnant comme résultat 443 références	215
Tableau 48 : Teneur en COV moyenne de la portion inerte du produit phytopharmaceutique, selon EPA (1994), en fonction du type de formulation	226

Annexes

Annexe 1 : Acronymes, sigles, abréviations, glossaire

Organismes ou instances cités

AASQA	Association agréée de surveillance de la qualité de l'air
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (www.ademe.fr/)
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (remplaçant l'AFSSA et l'AFSSET)(www.anses.fr/)
ARVALIS	Institut du végétal (www.arvalisinstitutduvegetal.fr)
BNV-d	Banque Nationale des Ventes par les Distributeurs agréés
CIRAD	Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement (www.cirad.fr)
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (www.citepa.org/)
CORPEN	Comité d'ORientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement - Instance d'analyse, d'expertise et de proposition placé sous la tutelle du MEDDE et du MAAF
COP'ORP	Comité d'orientation et de prospective scientifique de l'ORP
CRAN	Chambre régionale d'agriculture de Normandie
CTIFL	Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes (www.ctifl.fr/)
DGAL	Direction générale de l'alimentation
DGPAAT	Direction générale des politiques agricole, agroalimentaire et des territoires
DRAAF	Direction régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt
DTU	Université technique du Danemark (www.dtu.dk)
EEA	European Environment Agency (www.eea.europa.eu/fr)
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme of long range transmission of air pollution
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
FREDON	Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles, Poitou-Charentes
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
IFV	Institut français de la vigne et du vin (www.vignevin.com)
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (www.ineris.fr)
Inserm	Institut national de la santé et de la recherche médicale (www.inserm.fr/)
INRA	Institut national de la recherche agronomique (www.inra.fr/)
MAAF	Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt (www.agriculture.gouv.fr/)
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie (www.developpement-durable.gouv.fr/), renommé en février 2006 MEEM
MEEM	Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer (www.developpement-durable.gouv.fr/)
ORP	Observatoire des résidus de pesticides (http://www.observatoire-

pesticides.gouv.fr/), dont la coordination scientifique et technique est assurée par l'ANSES

PRIMEQUAL	Programme de recherche interorganisme pour une meilleure qualité de l'air à l'échelle locale
UIPP	Union des Industries de la Protection des Plantes (www.uipp.org)
RIVM	<i>Netherlands National Institute for Public Health and the Environment</i> (www.rivm.nl/en)
TNO	<i>Netherlands Organisation for Applied Scientific Research</i> (www.tno.nl/en/)

Modèle

AgDRIFT	Modèle pour estimer la derive de pulvérisation à proximité du champ à partir d'applications aériennes (Bird et al., 1997)
BAM	<i>Behavior Assessment Model</i> (Jury et al., 1983a)
IDEFICS	IMAG program for Drift Evaluation from field sprayers by computer simulation, (Holterman et al., 1997)
PEARL	<i>Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales</i> (Berg & Boesten, 1999)
PEDRIMO	<i>Pesticide Drift Model</i> (Kaul et al., 1996),
PELMO	PEsticide Leaching MOdel (Klein, 1995)
PEM	Pesticide Emission Model (Scholtz et al., 2002a et 2002b)
PESTLA	PESTicide Leaching and Accumulation model (Van den Berg, 1993; Van den Berg, Smelt et al., 1999)
PestLCI	Modèle pour estimer les émissions de produits phytopharmaceutiques au champ dans les analyses de cycle de vie agricoles
PRZM-2	Version 2 du Pesticide Root Zone Model (Carsel, 1984)
SURFATM-Pesticides	Modèle de volatilisation depuis une surface foliaire des substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques appliqués au champ (grandes cultures) adapté par Lichiheb (2014) du modèle biophysique SURFATM élaboré par Personne et al. (2009)
Volt'Air-Pesticides	Modèle de volatilisation des substances actives contenues dans les produits phytopharmaceutiques appliqués au champ (grandes cultures) adapté par Bedos et al. (2009) du modèle Volt'Air développé par Générmont & Cellier (1997).
Volt'Air-Veg	Couplage en cours du modèle Volt'Air-Pesticides avec le modèle SURFATM-Pesticides visant à décrire à la fois la diffusion et la dissipation de pesticide dans les couches du sol et sa volatilisation depuis la surface du sol et depuis la plante

Autres

2,4-D	Acide 2,4 dichlorophénoxyacétique, substance active entrant dans la composition d'herbicides
2,4,5-T	Acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique, substance active herbicide
ACV	Analyse de cycle de vie
BDD	Base de données
CEPP	Certificats d'économie de produits phytopharmaceutiques
COV	Composé organique volatil
DCPA	(ou dacthal) diméthyl tétrachloroterephthalate, substance active entrant dans la

	composition d'herbicides
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DJA	Dose journalière admissible
DT50	Durée de demi-vie du produit phytopharmaceutique
EPTC	<i>Ethyl dipropylthiocarbamate</i>
FE	Facteur d'émission
f_{oc}	Fraction de carbone organique du sol
GES	Gaz à effet de serre
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCH	Hexachlorohexane, pesticide organochloré
HR	Humidité relative
ICV	Inventaire de cycle de vie de l'ACV
IFT	Indice de fréquence de traitement
K_d	Coefficient d'adsorption
K_h	Constante de Henry (sans dimension)
K_{oc}	Coefficient de partage du carbone organique (m ³ /kg)
K_{ow}	Coefficient de partage octanol-eau
PE	Potentiel d'émission
POP	Polluants organiques persistants
PPP	Produits phytopharmaceutique
P_v	Pression de vapeur (mmHg ou mmPa)
S_w	Solubilité dans l'eau (mg/L)
WaY	Wageningen Yield, base de données bibliographiques de l'université et du centre de recherche de Wageningen (NL)
SA	Substance active
SAU	Surface agricole utile
SI	Substance inerte

Annexe 2 : Méthodes d'estimation des émissions à 3 niveaux

Suivant les directives établies en 2006 par le GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre, le guide d'inventaire EMEP/EEA (2013 – voir *Guidebook introduction* et A.2. *Key category analysis and methodological choice*) a adopté une méthodologie à 3 niveaux de complexité croissante pour estimer les émissions, décrite de la manière suivante :

- Méthodes de niveau 1 (ou *tier 1*), méthodes de base

Les méthodes de niveau 1 reposent sur une relation linéaire simple entre l'activité et des facteurs d'émission par défaut. La quantité de l'activité est dérivée d'informations statistiques aisément accessibles (données statistiques nationales ou internationales). Les facteurs d'émission par défaut de niveau 1, souvent déterminés indépendamment de la technique, représentent des conditions d'émission « typiques » ou « moyennes ». Ces méthodes sont les méthodes les plus simples, ont le niveau d'incertitudes le plus élevé et ne doivent pas être utilisées pour estimer les émissions par catégories clés.

- Méthodes de niveau 2 (ou *tier 2*), méthodes intermédiaires

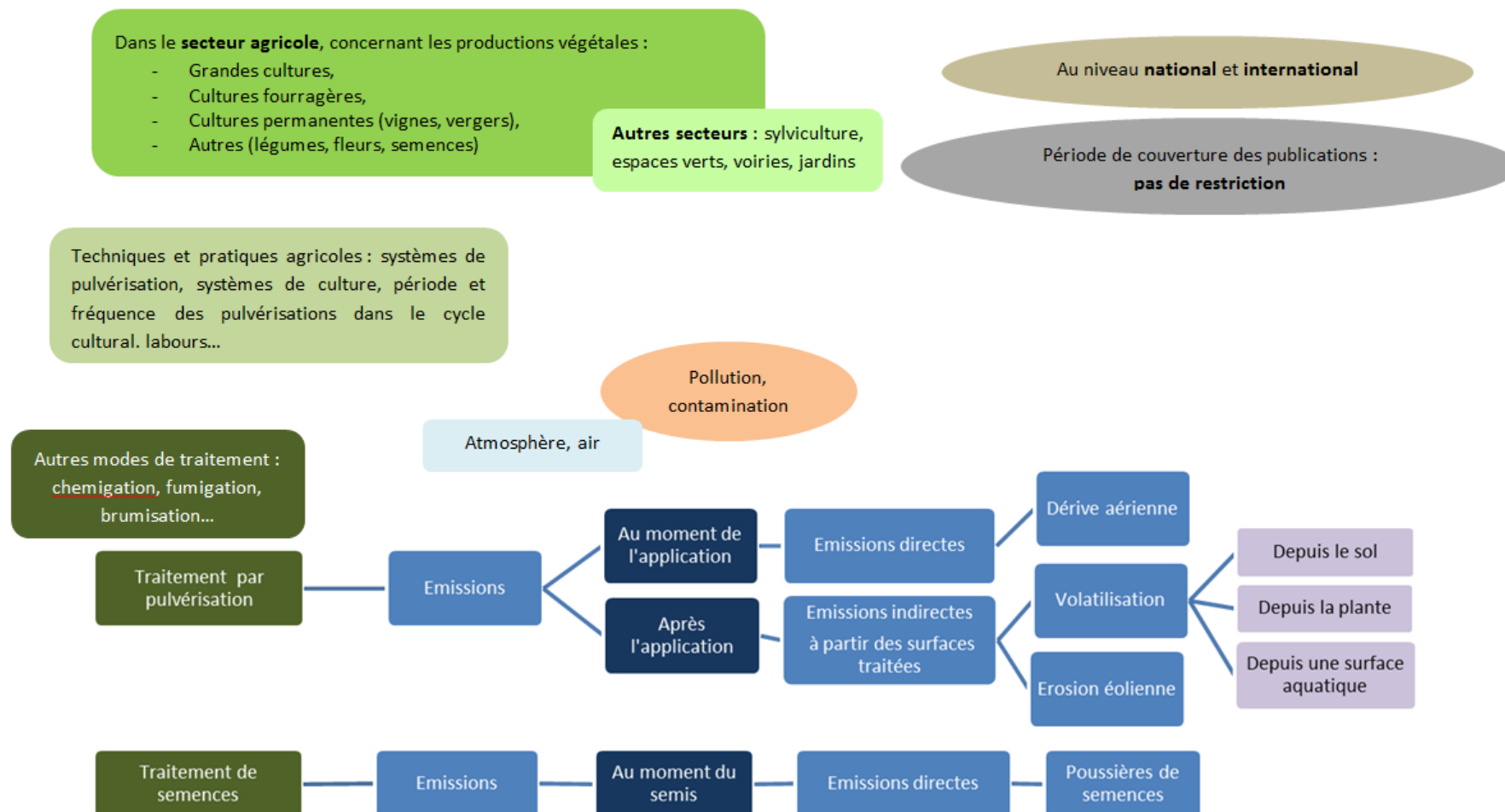
Les méthodes de niveau 2 sont similaires à celles de niveau 1. Elles utilisent les mêmes données relatives à l'activité ou du moins des données similaires à celles utilisées pour les méthodes de niveau 1. Elles utilisent par contre des facteurs d'émission plus spécifiques développés à partir de connaissances sur les types de processus et les conditions d'émissions spécifiques du « pays » dans lequel l'inventaire est réalisé (ex. facteurs d'émission régionalisés). Ces méthodes de niveau 2 sont plus complexes, présentent un niveau d'incertitude plus réduit que pour les méthodes précédentes et sont considérées adéquates pour estimer les émissions par catégories clés.

- Méthodes de niveau 3 (ou *tier 3*), méthodes les plus exigeantes en termes de complexité et de données requises

Les méthodes de niveau 3 sont des méthodes d'estimation plus complexes que les méthodes de niveau 2. Il existe cependant un large éventail de méthodes de niveau 3, allant de méthodes similaires à celles de niveau 2 mais présentant une séparation plus importante des données d'activité (ex. selon les installations dans lesquelles l'activité a cours) à des méthodes complexes utilisant des modèles dynamiques décrivant en détail les processus physico-chimiques des émissions.

Les niveaux 2 et 3 sont quelquefois appelées méthodes de niveau supérieur et sont généralement considérées comme plus exactes.

Annexe 3 : Cadre de la synthèse bibliographique



Annexe 4 : Bases de données bibliographiques consultées

Bases de données scientifiques internationales consultées								
Nom	Produite Par...	Gestionnaire	Domaines	Période de couverture	Nbre_réf.	Mise à jour	Conditions d'accès	Lien URL
AGRIS International System for Agricultural Science and Technology	FAO	CIARD	agronomie	1975- 2015	> 7 millions	mensuelle	gratuit	http://agris.fao.org/
AGRICOLA AGRICultural OnLine Access	USDA	NAL	agronomie	1970- 2015	> 4,6 millions	mensuelle	gratuit	http://agricola.nal.usda.gov/
CAB Abstracts	CABI		agronomie et environnement	1973-2015	> 7,5 millions, 7000 revues indexées	hebdomadaire	réservé	http://www.webofknowledge.com/cabi
Environment Complete	Ebsco Publishing	EbscoHost	sciences de l'environnement	1988-2015	> 2,4 millions		réservé	http://search.ebscohost.com
Scopus	Elsevier-Sciverse		transdisciplinaire (sciences, technologie, médecine et sciences sociales)	1996-2015	> 54 millions	quotidienne	réservé	http://www.scopus.com/
Web of Science™ Core Collection	ISI Thomson-Reuters		multidisciplinaire	1975-2015			réservé	http://webofknowledge.com/

CABI : Commonwealth Agricultural Bureaux International, GBR

CIARD : Coherence in Information for Agricultural Research for Development

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

NAL : *National Agricultural Library*, Bibliothèque Nationale Agricole américaine

USDA : *United States Department of Agriculture*

Tableau 44 : Tableau descriptif des bases de données scientifiques internationales consultées

Autres bases de données bibliographiques et sources de références consultées								
Nom	Produite Par...	Gestionnaire	Domaines	Période de couverture	Nbre_réf.	Mise à jour	Conditions d'accès	Lien URL
Irstea Publications (Publications des chercheurs et ingénieurs de l'Irstea)	Irstea		Agriculture, environnement		30 000		gratuit	http://cemadoc.irstea.fr/
ProdINRA Archives ouvertes des productions de l'INRA	INRA		Agronomie	1935-2015	215 538		gratuit	http://prodinra.inra.fr/
WaY Wageningen Yield	WUR		Sciences de la vie	1976*(1995 **)-2015	> 160 000	Quotidienne	gratuit	http://library.wur.nl/way/
WUR : Université et centre de recherche de Wageningen * publications du personnel de l'université / ** publications du personnel des instituts de recherche								

Tableau 45 : Tableau descriptif des bases de données bibliographiques consultées des universités et centres de recherche

Annexe 5 : Mode d'interrogation de la base CAB Abstracts

R	Combinaison
#7	#5 AND #6
#6	TS=(emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili*)
#5	#3 AND #4
#4	TI=((pollut* or contamin*) NEAR/3 (atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial)) or DE=((pollut* or contamin*) NEAR/3 (atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial)) OR CCO=PP600
#3	#2 AND #1
#2	TI=(atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial OR emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili* OR "wind erosion") OR DE=(atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial OR emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili* OR "wind erosion")
#1	TI=(pesticid* OR insecticid* OR herbicid* OR weed-killer\$ OR weedkiller\$ OR fungicid* OR acaricid* OR avicid* OR bactericid* OR molluscicid* OR nematocid* OR rodenticid* OR virucid*) OR DE=(pesticid* OR insecticid* OR herbicid* OR weed-killer\$ OR weedkiller\$ OR fungicid* OR acaricid* OR avicid* OR bactericid* OR molluscicid* OR nematocid* OR rodenticid* OR virucid*)

Tableau 46 : Série 1 de recherches effectuées sous CAB Abstracts donnant comme résultat 985 références

R	Combinaison
#9	#7 AND #8
#8	TI=(model* OR assess* OR measure* OR evaluat* OR estimat* OR calculat* OR sampl* OR reduc* OR monitor* OR predict*) OR DE=(model* OR assess* OR measure* OR evaluat* OR estimat* OR calculat* OR sampl* OR reduc* OR monitor* OR predict*)
#7	#5 AND #6
#6	TS=(emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili* OR "wind erosion" OR flux OR fluxes)
#5	#3 AND #4
#4	TI=((pollut* or contamin*) NEAR/3 (atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial)) or DE=((pollut* or contamin*) NEAR/3 (atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial)) OR CCO=PP600
#3	#2 AND #1
#2	TI=(atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial OR emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili* OR "wind erosion") OR DE=(atmospher* OR air OR airborne* OR air-born* OR aerial OR emission* OR emitted OR drift* OR evaporation* OR evaporate* OR volatili* OR "wind erosion")
#1	TI=(pesticid* OR insecticid* OR herbicid* OR weed-killer\$ OR weedkiller\$ OR fungicid* OR acaricid* OR avicid* OR bactericid* OR molluscicid* OR nematocid* OR rodenticid* OR virucid*) OR DE=(pesticid* OR insecticid* OR herbicid* OR weed-killer\$ OR weedkiller\$ OR fungicid* OR acaricid* OR avicid* OR bactericid* OR molluscicid* OR nematocid* OR rodenticid* OR virucid*)

Tableau 47 : Série 2 de recherches effectuées sous CAB Abstracts donnant comme résultat 443 références

Avec

CC0 : cabicode

DE : *descriptor*, descripteur

PP600 : cabicode correspondant à « Pollution & dégradation »

TI : *title*, titre

TS : *topic*, résumé

R : Recherche

Annexe 6 : Analyse bibliométrique

Réalisée par M. Pavlidès (INRA UMR EcoSys) sur la base de données des publications portant sur les émissions de produits phytopharmaceutiques vers l'atmosphère lors de l'application et en post-application, hors DOM.

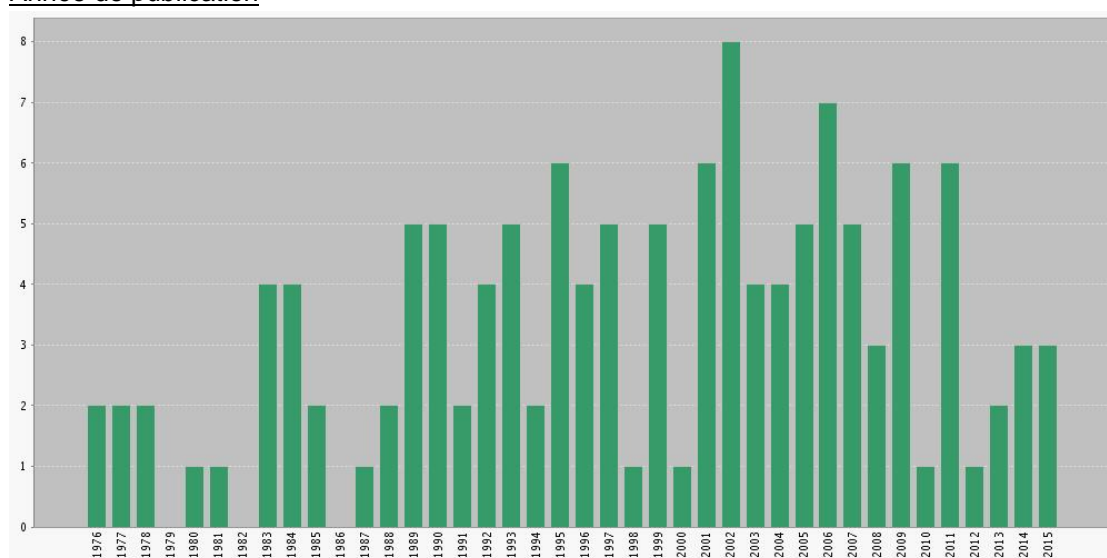
1. Analyse du corpus de 130 articles Web of Science

Ce corpus de 130 articles « CL Vos » est analysé de façon détaillée en utilisant les fonctions *Analyse Results* et *Citations Report* du *Web of Science (Wos)* (interrogation le 22/02/2016, période considérée : 1975-février 2016).

Type de document

Parmi ces 130 articles « CL Vos », on compte : 3 *reviews* (synthèses bibliographiques), 1 note, et 7 articles publiés dans des revues suite à colloque.

Année de publication



Distribution du corpus des 130 CL Vos selon leur année de publication (période 1975-février 2016)

Revue supports des articles

Les principales revues utilisées (occurrence égale ou supérieure à 3 articles) figurent dans le tableau suivant :

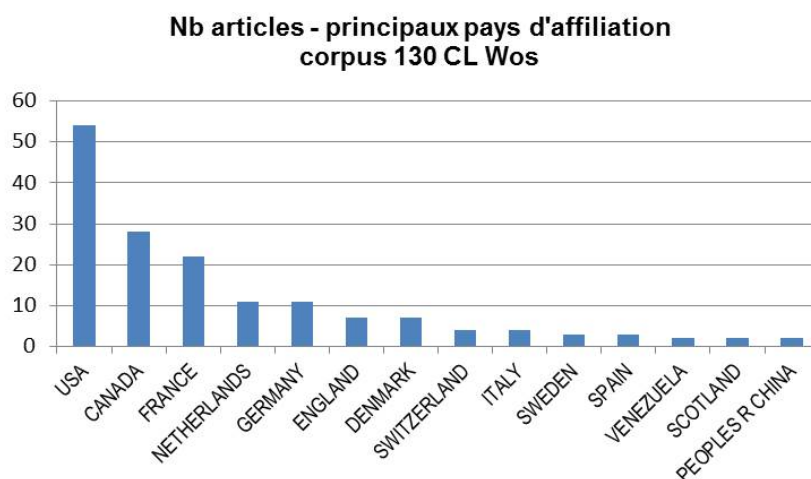
Source Titles	Nb articles	% of 130
JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	19	14,6
ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY	17	13,1
CHEMOSPHERE	14	10,8
ATMOSPHERIC ENVIRONMENT	10	7,7
JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY	8	6,2
WATER AIR AND SOIL POLLUTION	4	3,1
SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT	4	3,1
PEST MANAGEMENT SCIENCE	4	3,1
JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH ATMOSPHERES	3	2,3
INTERNATIONAL JOURNAL OF LIFE CYCLE ASSESSMENT	3	2,3
INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY	3	2,3
ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY	3	2,3

CROP PROTECTION	3	2,3
CANADIAN JOURNAL OF PLANT SCIENCE	3	2,3
BULLETIN OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY	3	2,3
AGRICULTURAL AND FOREST METEOROLOGY	3	2,3

Les 5 premiers titres totalisent plus de la moitié des articles du corpus (52%).

Pays et organismes des affiliations des auteurs

Les principaux pays d'affiliation des auteurs (occurrence égale ou supérieure à 2 articles) sont les suivants :



Les 5 pays principaux d'affiliation des auteurs, totalisent 97% des articles.

Les principaux organismes d'affiliation des auteurs (occurrence égale ou supérieure à 3) sont les suivants :

Organizations-Enhanced	Nb articles	% of 130
UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE USDA	35	26,9
UNIVERSITY OF CALIFORNIA SYSTEM	14	10,8
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE INRA	13	10,0
AGRICULTURE AGRI FOOD CANADA	10	7,7
UNIVERSITY OF CALIFORNIA RIVERSIDE	7	5,4
UNIVERSITY OF CALIFORNIA DAVIS	7	5,4
UNIVERSITY OF TORONTO	6	4,6
ENVIRONM CANADA	6	4,6
WAGENINGEN UNIVERSITY RESEARCH CENTER	5	3,8
IRSTEA	5	3,8
TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK	4	3,1
SILSOE RES INST	4	3,1
ORTECH ENVIRONM	4	3,1
UNIVERSITY OF MARYLAND COLLEGE PARK	3	2,3
PRES UNIVERSITY SORBONNE PARIS CITE	3	2,3
METEOROL SERV CANADA	3	2,3
JULICH RESEARCH CENTER	3	2,3

HORT RES INT	3	2,3
DLO	3	2,3
CANADIAN ORTECH ENVIRONM INC	3	2,3

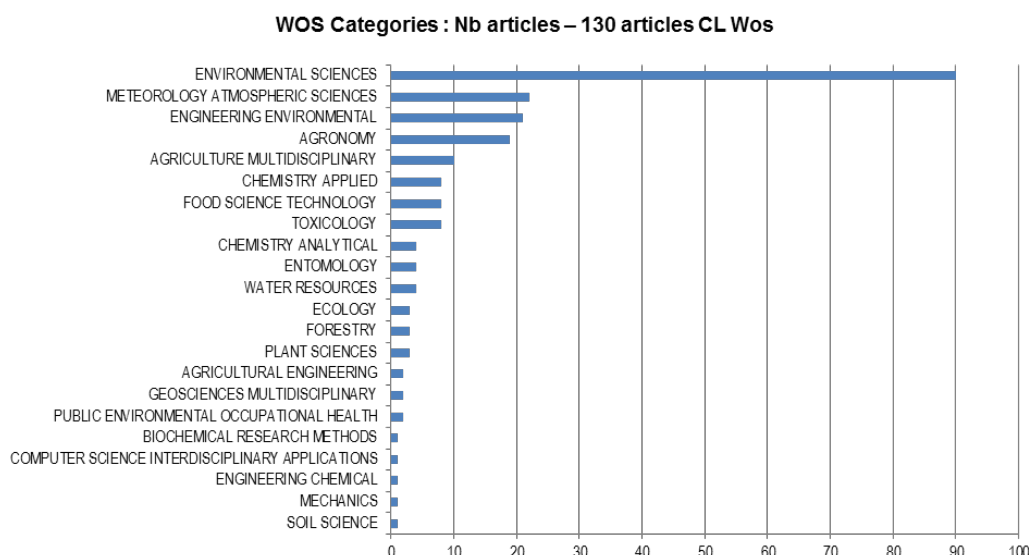
Le champ *Organizations-enhanced* intègre des recoupements effectués par Thomson pour homogénéiser les adresses. Des erreurs peuvent subsister avec le risque d'écritures différentes pour un même organisme.

On constate que les Etats-Unis (USDA, et Université de Californie principalement), le Canada (Division Agriculture Agri Food, et Division Environnement), la France (INRA), les Pays-Bas (Université de Wageningen), sont les principaux pays et organismes d'affiliations des auteurs du corpus.

Thématiques

- *Thématiques des revues supports*

Dans le *Web of Science*, les revues supports des articles sont classées dans une ou plusieurs « Wos Categories » correspondant à des disciplines. Chacune de ces Wos Categories est elle-même classée dans une *Research Area*, aire thématique plus large. Il est ainsi possible d'analyser les thématiques globales des revues supports (à défaut des thématiques des articles eux-mêmes). Pour les deux graphes suivants, seules les catégories avec au moins 30 occurrences (30 articles) sont listées.



Field of Study	Percentage (%)
ENVIRONMENTAL SCIENCES ECOLOGY	93
AGRICULTURE	31
METEOROLOGY ATMOSPHERIC SCIENCES	22
ENGINEERING	21
CHEMISTRY	12
FOOD SCIENCE TECHNOLOGY	8
TOXICOLOGY	8
ENTOMOLOGY	4
WATER RESOURCES	4
FORESTRY	3
PLANT SCIENCES	3
GEOLOGY	2
PUBLIC ENVIRONMENTAL OCCUPATIONAL HEALTH	2
BIOCHEMISTRY MOLECULAR BIOLOGY	1
COMPUTER SCIENCE	1
MECHANICS	1

A partir des mots des 130 titres, un nuage de mots est créé sous *Wordle*, en enlevant les mots vides, ainsi que les mots pesticide(s), émission(s), volatilisation(s), volatilisat[i]on(s) qui sont à la base de l'étude donc obligatoirement les plus fréquents. Les variations d'écriture (modelling ou modeling, par exemple) ne sont pas prises en compte, cependant ce nuage donne un aperçu de la fréquence des thèmes traités.



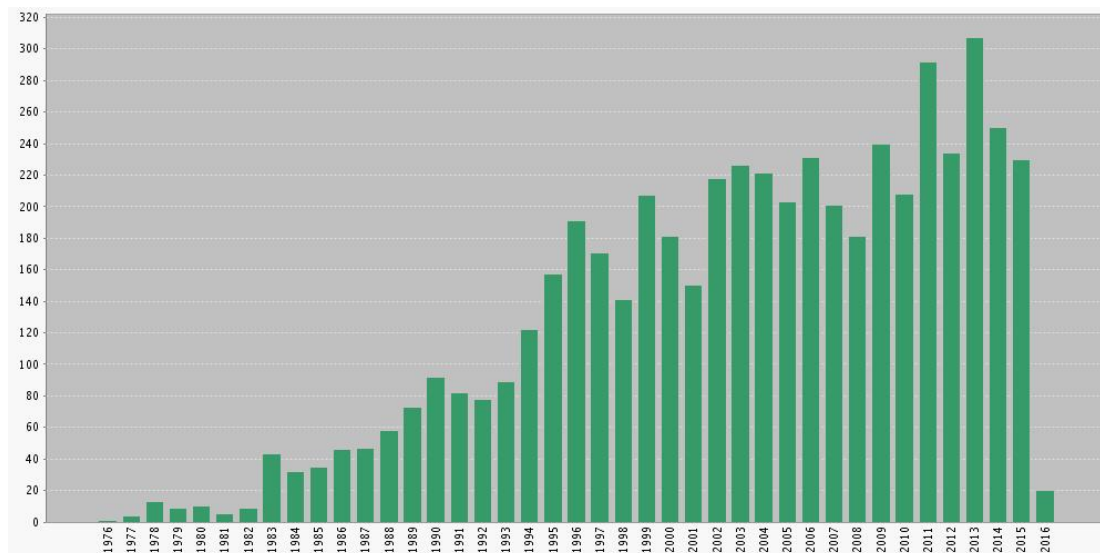
La taille des mots est proportionnelle à la fréquence de ces mots dans les titres analysés.

(période considérée 1975-février 2016.)

En utilisant la fonction Citations Report du Web of Science (Thomson), on obtient le résumé suivant :

Results found	130
Sum of the Times Cited	5308
Sum of Times Cited without self-citations	4827

Citing Articles	3473
Citing Articles without self-citations	3366
Average Citations per Item	40,8
h-index	37



Distribution des 3473 articles citant le corpus des 130 CL wos, selon leur année de publication.

On totalise 5308 citations (ou 4827 sans les auto-citations), dans le Web of Science Core Collection. L'index-H indique qu'au sein du Web of Science, 37 articles de ce corpus sont cités au moins 37 fois ou plus. En moyenne, chaque article du corpus est cité 41 fois environ. Les articles plus anciens ont évidemment plus de chance d'être cités que les articles récents.

Articles les plus cités.

Les 25 articles les plus cités du corpus des 130 CL Wos, sont les suivants :

Authors	Title	Source Title	PY	V	I	BP	EP	Total Citations	Average per Year
WAUCHOPE, RD et al	THE SCS ARS CES PESTICIDE PROPERTIES DATABASE FOR ENVIRONMENTAL DECISION-MAKING	REVIEWS OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY	1992	123		1	155	641	25,6
JURY, WA et al	BEHAVIOR ASSESSMENT MODEL FOR TRACE ORGANICS IN SOIL .1. MODEL DESCRIPTION	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	1983	12	4	558	564	486	14,3
MACKAY, D et al	CALCULATING FUGACITY	ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY	1981	15	9	1006	1014	266	7,4
JURY, WA et al	BEHAVIOR ASSESSMENT MODEL FOR TRACE ORGANICS IN SOIL .2. CHEMICAL CLASSIFICATION AND PARAMETER SENSITIVITY	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	1984	13	4	567	572	147	4,5
MACKAY, D et al	EVALUATING THE ENVIRONMENTAL FATE OF A VARIETY OF TYPES OF CHEMICALS USING THE	ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND	1996	15	9	1627	1637	136	6,5

	EQC MODEL	CHEMISTRY							
JURY, WA et al	BEHAVIOR ASSESSMENT MODEL FOR TRACE ORGANICS IN SOIL .3. APPLICATION OF SCREENING MODEL	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	1984	13	4	573	579	136	4,1
VAN DEN BERG, F et al	EMISSION OF PESTICIDES INTO THE AIR	WATER AIR AND SOIL POLLUTION	1999	115	1-4	195	218	113	6,3
PATERSON, S et al	A MODEL OF ORGANIC-CHEMICAL UPTAKE BY PLANTS FROM SOIL AND THE ATMOSPHERE	ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY	1994	28	13	2259	2266	111	4,8
MACKAY, D et al	GENERIC MODELS FOR EVALUATING THE REGIONAL FATE OF CHEMICALS	CHEMOSPHERE	1992	24	6	695	717	103	4,1
GENERMONT, S et al	A MECHANISTIC MODEL FOR ESTIMATING AMMONIA VOLATILIZATION FROM SLURRY APPLIED TO BARE SOIL	AGRICULTURAL AND FOREST METEOROLOGY	1997	88	1-4	145	167	102	5,1
JURY, WA et al	BEHAVIOR ASSESSMENT MODEL FOR TRACE ORGANICS IN SOIL .4. REVIEW OF EXPERIMENTAL-EVIDENCE	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	1984	13	4	580	586	102	3,1
MACKAY, D et al	EVALUATING THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF CHEMICALS WITH A LEVEL-III FUGACITY MODEL	CHEMOSPHERE	1985	14	3-4	335	374	101	3,2
CROSS, JV et al	SPRAY DEPOSITS AND LOSSES IN DIFFERENT SIZED APPLE TREES FROM AN AXIAL FAN ORCHARD SPRAYER: 1. EFFECTS OF SPRAY LIQUID FLOW RATE	CROP PROTECTION	2001	20	1	13	30	97	6,1
GLOTFELTY, DE et al	VOLATILIZATION OF SURFACE-APPLIED PESTICIDES FROM FALLOW SOIL	JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY	1984	32	3	638	643	93	2,8
GLOTFELTY, DE et al	VOLATILIZATION AND WIND EROSION OF SOIL SURFACE APPLIED ATRAZINE, SIMAZINE, ALACHLOR, AND TOXAPHENE	JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY	1989	37	2	546	551	87	3,1
LI, YF et al	GLOBAL GRIDDED EMISSION INVENTORIES OF 6-HEXACHLOROCYCLOHEXANE	ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY	2003	37	16	3493	3498	81	5,8
MACKAY, D et al	ASSESSING THE FATE OF NEW AND EXISTING CHEMICALS: A FIVE-STAGE PROCESS	ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY	1996	15	9	1618	1626	76	3,6
BEDOS, C et al	MASS TRANSFER OF PESTICIDES INTO THE ATMOSPHERE BY VOLATILIZATION FROM	AGRONOMIE	2002	22	1	21	33	72	4,8

	SOILS AND PLANTS: OVERVIEW								
LI, YF et al	GLOBAL GRIDDED EMISSION INVENTORIES OF ALPHA- HEXACHLOROCYCLOHEXA NE	JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH- ATMOSPHERES	2000	105	D5	6621	6632	70	4,1
GIL, Y et al	EMISSION OF PESTICIDES TO THE AIR DURING SPRAYER APPLICATION: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW	ATMOSPHERIC ENVIRONMENT	2005	39	28	5183	5193	69	5,8
MAJEWSKI, MS et al	A FIELD COMPARISON OF SEVERAL METHODS FOR MEASURING PESTICIDE EVAPORATION RATES FROM SOIL	ENVIRONMENT AL SCIENCE & TECHNOLOGY	1990	24	10	1490	1497	67	2,5
MAJEWSKI, M et al	FIELD COMPARISON OF AN EDDY ACCUMULATION AND AN AERODYNAMIC- GRADIENT SYSTEM FOR MEASURING PESTICIDE VOLATILIZATION FLUXES	ENVIRONMENT AL SCIENCE & TECHNOLOGY	1993	27	1	121	128	65	2,7
WOODROW, JE et al	CORRELATION TECHNIQUES FOR ESTIMATING PESTICIDE VOLATILIZATION FLUX AND DOWNWIND CONCENTRATIONS	ENVIRONMENT AL SCIENCE & TECHNOLOGY	1997	31	2	523	529	64	3,2
CROSS, JV et al	SPRAY DEPOSITS AND LOSSES IN DIFFERENT SIZED APPLE TREES FROM AN AXIAL FAN ORCHARD SPRAYER: 2. EFFECTS OF SPRAY QUALITY	CROP PROTECTION	2001	20	4	333	343	57	3,6
GROVER, R et al	FATE OF 2,4-D ISO-OCTYL ESTER AFTER APPLICATION TO A WHEAT FIELD	JOURNAL OF ENVIRONMENT AL QUALITY	1985	14	2	203	210	54	1,7

PY : publication year

V : volume

I : issue

BP: beginning page

EP: ending page

Remarque : l'article le plus cité, en première position, est un document particulier car de type « Review » (importante synthèse bibliographique, 155 pages). Parmi les 3473 articles citant ce corpus dans les bases du Web of Science, 3402 sont présents dans la base *Science Citation Index* (période considérée 1975-2016), au 22 février 2016. Ces articles sont analysés globalement dans la partie suivante.

3. Analyse des articles citant les 130 CL Wos :

Ce corpus de 3402 articles citant, a les caractéristiques suivantes :

Revue supports des articles citant

Les 25 revues supports les plus utilisées (avec le plus grand nombre d'articles parmi les 3402) sont les suivantes (sont listées les revues avec au moins 25 occurrences) :

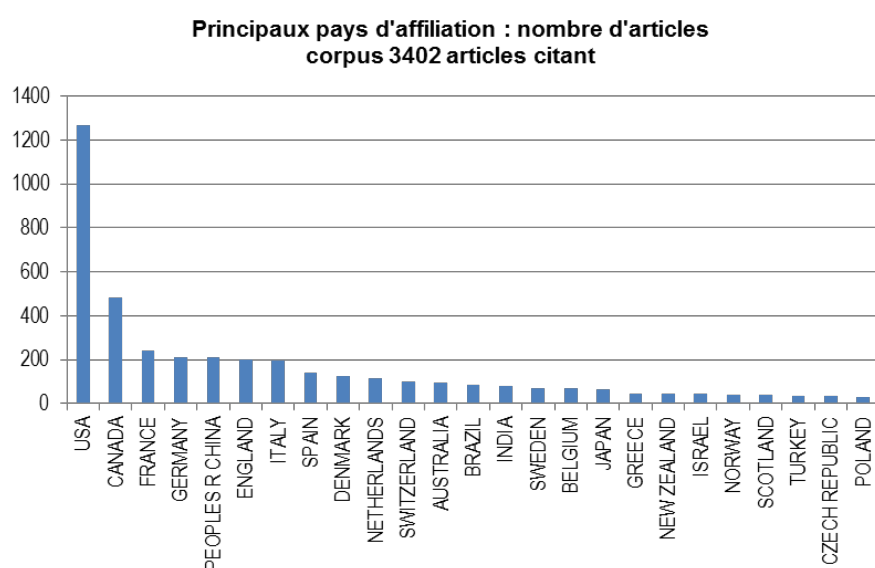
Source Titles	Nb articles	% of 3402
ENVIRONMENTAL SCIENCE TECHNOLOGY	274	8,1
CHEMOSPHERE	251	7,4

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL QUALITY	184	5,4
SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT	111	3,3
ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY	96	2,8
ATMOSPHERIC ENVIRONMENT	89	2,6
JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY	83	2,4
ENVIRONMENTAL POLLUTION	73	2,1
JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART B PESTICIDES FOOD CONTAMINANTS AND AGRICULTURAL WASTES	60	1,8
PEST MANAGEMENT SCIENCE	57	1,7
ACS SYMPOSIUM SERIES	42	1,2
CROP PROTECTION	40	1,2
ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY	39	1,1
WATER AIR AND SOIL POLLUTION	36	1,1
ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY	36	1,1
SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA JOURNAL	32	0,9
INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY	32	0,9
ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH	31	0,9
BULLETIN OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY	30	0,9
WATER RESOURCES RESEARCH	28	0,8
JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS	27	0,8
SOIL SCIENCE	26	0,8
REVIEWS OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY	26	0,8
WEED SCIENCE	25	0,7
PESTICIDE SCIENCE	25	0,7

Les 5 premiers titres comprennent plus du quart des articles citant (27%).

Pays et organismes des affiliations des auteurs, des articles citant

Les principaux pays des affiliations des auteurs, sont les suivants (pays avec au moins 30 occurrences) :



Les trois premiers pays sont identiques à ceux du corpus des 130 articles cités, puis on observe des variations (importance de la Chine dans les pays citants, par exemple).

Les principaux organismes (sous réserve d'erreurs dans le *Web of Science*, quant à l'écriture des organismes des affiliations) sont les suivants (sont listés les organismes avec au moins 35 occurrences) :

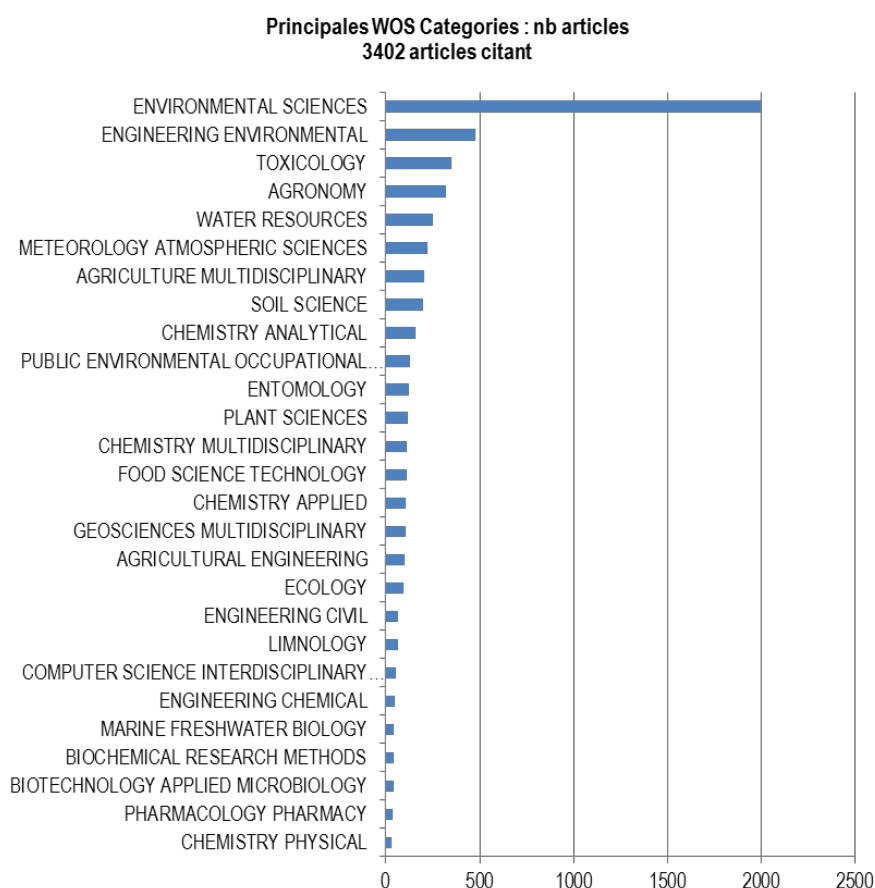
Organizations-Enhanced	records	% of 3402
UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE USDA (USA)	279	6,3
UNIVERSITY OF CALIFORNIA SYSTEM (USA)	213	3,4
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE INRA (FRA)	115	3,4
ENVIRONM CANADA (CAN)	114	3,0
AGRICULTURE AGRI FOOD CANADA (CAN)	103	2,6
UNIVERSITY OF CALIFORNIA RIVERSIDE (USA)	89	2,5
UNIVERSITY OF TORONTO (CAN)	85	2,4
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (CHN)	81	2,1
UNIVERSITY OF CALIFORNIA DAVIS (USA)	70	1,9
UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USA)	66	1,9
UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY DOE (USA)	64	1,8
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS (FRA)	60	1,7
AARHUS UNIVERSITY (DNK)	59	1,7
FLORIDA STATE UNIVERSITY SYSTEM (USA)	58	1,6
NERC NATURAL ENVIRONMENT RESEARCH COUNCIL (GBR)	56	1,6
UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USA)	55	1,6
NERC CENTRE FOR ECOLOGY HYDROLOGY (GBR)	53	1,5
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH (CHE)	51	1,4
TRENT UNIVERSITY	49	1,4
UNIVERSITY OF FLORIDA (USA)	48	1,3
LANCASTER UNIVERSITY (GBR)	43	1,1
TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK (DNK)	39	1,1
UNIVERSITY OF MILAN (ITA)	36	1,1
CORNELL UNIVERSITY (USA)	36	1,0
UNIVERSITY OF CALIFORNIA BERKELEY (USA)	35	0,0

On retrouve les mêmes organismes principaux, dans les premières lignes de ce tableau, que pour le corpus des articles cités.

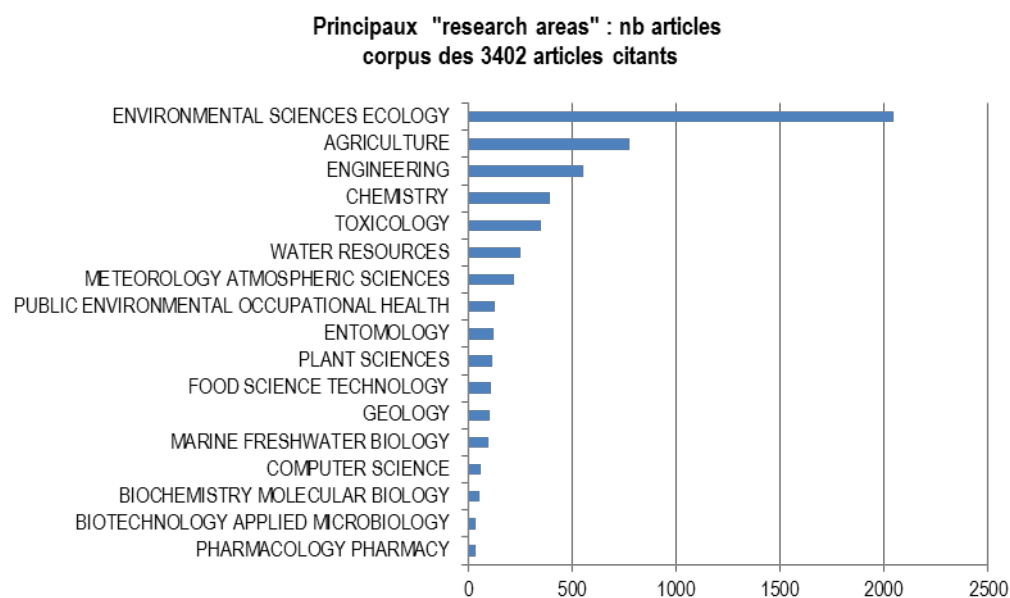
Thématiques des revues supports des articles citant.

Les principales thématiques des revues supports, des 3402 articles citant, sont les suivantes (sont listées celles ayant des occurrences au moins égales à 30 articles).

Certaines *WOS Categories* sont proportionnellement mieux représentées (ex : *Toxicology*, *Soil Science*), que dans le corpus des articles cités.



En ce qui concerne les *Research Areas*, on obtient les résultats suivants, qui diffèrent aussi de ceux du corpus initial des articles cités :



Annexe 7 : Méthodes d'estimation des émissions de COV, selon EPA (2001), issues des produits phytopharmaceutiques/pesticides appliqués en contexte agricole et non agricole

Outre le développement de facteurs d'émission à l'égard des substances actives organiques, EPA intègre dans sa discussion la prise en compte des émissions des composés organiques volatils (COV) inertes¹⁰³ dans le calcul des émissions totales dans l'air des substances organiques gazeuses d'un produit phytopharmaceutique (PPP) donné. Sur ce point, les émissions issues des substances inertes sont calculées à partir de la quantité de pesticides utilisée, de la teneur en substances inertes du produit formulé appliqué et de la teneur en COV de la portion inerte (voir Tableau 46). Il est supposé que 100% des COV présents dans les substances inertes se volatilisent dans les 30 jours suivant l'application. Les émissions totales des substances organiques gazeuses d'un produit phytopharmaceutique appliqué sont alors calculées en faisant la somme des émissions de la substance active spécifique du produit et des émissions de COV issues des substances inertes. Une actualisation de ces méthodes est proposée par EPA actuellement (McConnel, *comm. pers.*) mais ne sera pas décrite ici.

Type de formulation	Teneur en COV moyenne de la portion inerte (%)
Huile	66
Solution/liquide (prêt à l'emploi)	20
Concentré émulsifiable	56
Concentré aqueux	21
Gel, pâte, crème	40
Gaz pressurisé	29
Concentré fluide (aqueux)	21
Produit microencapsulé	23
Liquide pressurisé/produit pour pulvérisation/ produit pour nébulisation	39
Poudre soluble	12
Matériel imprégné	38
Granulé/tablette/pain/brique	27
Poudre mouillable	25
Poussière/poudre	21
Fluide sec	28
Granule/flocon	25
Suspension	15
Peinture/enrobage	64

Tableau 48 : Teneur en COV moyenne de la portion inerte du produit phytopharmaceutique, selon EPA (1994), en fonction du type de formulation

Le rapport publié par EPA en 2001 présente les différentes méthodes de calcul disponibles des émissions pour les applications de pesticides selon :

- Le type d'application (agricole / non agricole),
- Les données disponibles,
- Les ressources disponibles,
- Et le degré de précision demandé.

Pour chaque catégorie (contexte agricole ; contexte non agricole : usage municipal, usage commercial, usage des particuliers), la méthode de calcul préférée aux côtés d'autres méthodes

¹⁰³ En référence aux solvants, diluants, émulsifiants, etc., utilisés dans la formulation du pesticide.

alternatives que nous ne détaillerons pas ici est identifiée et les éléments d'information nécessaires pour chacune des méthodes sont présentés.

Dans le cas des applications agricoles de produits phytopharmaceutiques, la méthode préférée pour estimer les émissions est la suivante :

$$E = Q \times PA \times FE + Q \times PI \times PVI$$

Équation 41 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), des substances organiques gazeuses d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte agricole

Avec

Q : quantité de produits phytopharmaceutiques (PPP) utilisés sur une surface donnée sur une année (t/an)

PA : contenu du PPP appliqué en substance active (SA) (%)

PI : contenu du PPP appliqué en substances inertes (SI) (%)

FE : facteur d'émission basé sur la pression de vapeur de la substance active (Tableau 7)

PVI : teneur en COV pour la portion inerte (%)

Il est à noter que contrairement aux exemples suivants, c'est seulement les émissions de COV issus des substances inertes qui sont calculées et non les émissions de COV issus des substances actives.

Concernant les usages municipaux pour les applications non agricoles (écoles, hôpitaux, jardins, parcs, routes, voies ferrées), les émissions totales de COV issus d'un PPP épandu sont estimées à partir de la quantité de produit utilisée sur une surface donnée (Q), du contenu du produit formulé appliqué en substance active (PA) et en substances inertes (PI), de la teneur en COV pour la portion active (PVA) et pour la portion inerte (PVI) et du taux d'évaporation (ER) :

$$E = [(PA \times PVA) + (PI \times PVI)] \times Q \times ER$$

Équation 42 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), de COV d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte non agricole pour les usages municipaux

Avec

Q, PA, PI, PVI : voir Équation 34

PVA : teneur en COV pour la portion active (%)

ER : taux d'évaporation (typiquement 0,9 – Wiens 1977)

Le taux d'évaporation peut être ici apparenté à un facteur d'émission.

Concernant les usages commerciaux pour les applications non agricoles (cours de golf, bâtiments...), seul le contenu du produit formulé en substance active est pris en compte. Les émissions totales sont alors calculées de la manière suivante :

$$E = PA \times PVA \times Q \times ER$$

Équation 43 : Méthode d'estimation des émissions annuelles, selon EPA (1994), de COV issu de la substance active d'un produit phytopharmaceutique donné appliqué en contexte non agricole pour les usages commerciaux (équation 1 avec PVI=0)

Avec

Q : quantité de produits phytopharmaceutiques (PPP) utilisés sur une année (t/an)

PA, PVA, ER voir Équation 34 et Équation 35

Concernant les usages des particuliers pour les applications non agricoles (jardins, piscines...), peu d'information étant disponible sur ces usages précis, aucune méthode directe d'estimation des émissions n'est proposée par EPA. Il est à souligner aussi que les produits auxquels il est fait référence dans les usages en contexte non agricole, notamment dans les usages des particuliers, semblent concerner la catégorie plus large des produits biocides.

Annexe 8 : résumé et poster présentés au XV Symposium in Pesticide Chemistry en septembre 2015 à Piacenza

XV Symposium in Pesticide Chemistry

Pesticide emissions into the air: understanding, quantification, prediction – A literature review

Clarisse Guiral, Enrique Barriuso, Claudine Basset-Mens, Carole Bedos, Pierre Cellier, Vincent Colomb, Jean-Paul Douzals, Thomas Eglin, Bernadette Ruelle



Presenter Clarisse Guiral
INRA UMR 1402 Ecosys
Route de la ferme
78850 Thiverval-Grignon - France
clarisse.guiral@grignon.inra.fr

OBJECTIVES

- To update the state of the art of pesticide emissions into the air,
- To inventory existing pesticide emission factors,
- To evaluate their relevance into the French context,
- To identify ways to improve existing factors and develop relevant ones.

HIGHLIGHTS

- Published approaches are classified according to a gradient of complexity yielding emission factors.
- An overview of the few existing emission factors is drawn. Those already used in emission inventories or Life Cycle Assessment (LCA) tools are also pointed out.
- Several calculation tools, including the correlation with some physicochemical properties up to mechanistic modelling, are also informed.
- Further analysis will focus on data sets useful to test the accuracy of emission factors.

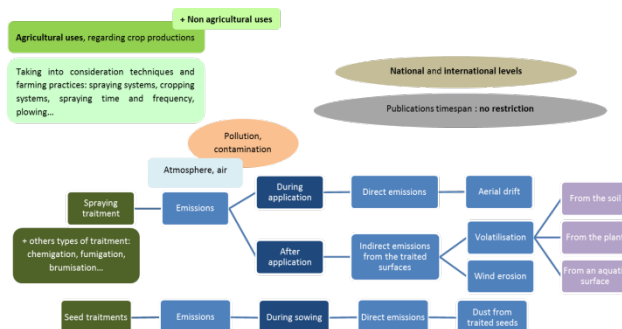


Figure: bibliographical synthesis framework

⁴IRSTEA UMR ITAP, 34196 Montpellier Cedex 5, France

